

# Elektrische Ermüdung polymerbasierter organischer Leuchtdioden

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Katja Stegmaier aus Mainz  
November 2011 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



# Elektrische Ermüdung polymerbasierter organischer Leuchtdioden

Genehmigte Dissertation von Katja Stegmaier aus Mainz

1. Gutachten: Prof. Dr. Heinz von Seggern
2. Gutachten: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Tag der Einreichung: 22.07.2011

Tag der Prüfung: 04.11.2011

Darmstadt — D 17

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Organische Halbleiter . . . . .	5
2.1.1	Das konjugierte $\pi$ -Elektronen-System . . . . .	5
2.1.2	Eigenschaften von organischen Halbleitern . . . . .	7
2.1.3	Ladungstransport . . . . .	8
2.2	Organische Leuchtdioden . . . . .	10
2.2.1	Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	13
2.3	Elektrische Ermüdung organischer Leuchtdioden . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>19</b>
3.1	Materialien . . . . .	19
3.2	Probenpräparation . . . . .	22
3.2.1	Bauteil-Layout . . . . .	22
3.2.2	Substrat-Reinigung . . . . .	23
3.2.3	Rotationsbeschichtung . . . . .	23
3.2.4	Thermisches Bedampfen . . . . .	25
3.3	Allgemeine Charakterisierungsmethoden . . . . .	25
3.3.1	Schichtdickenmessung . . . . .	26
3.3.2	Optische Spektroskopie . . . . .	26
3.3.3	Elektrische und optische Charakterisierung . . . . .	26
3.4	Ermüdung . . . . .	27
3.4.1	Elektrische Ermüdung . . . . .	27
3.4.2	Optische Ermüdung . . . . .	28
3.5	Charakterisierungsmethoden zum Ladungstransport . . . . .	29
3.5.1	Flugzeitmessungen . . . . .	29
3.5.2	Extrahierung von Ladungsträgern durch linear ansteigende Spannung	31
3.5.3	Thermisch stimulierte Ströme . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Lebensdauererniedrigung aufgrund von Defekten im Poly(<i>para</i>-phenylen- vinyl)en) (PPV): Der Halogenvinyl-Defekt</b>	<b>38</b>
4.1	Historie zum Thema PPV-Defekte . . . . .	39
4.2	Gilch-Synthese von Poly( <i>p</i> -phenylenvinyl)en und Bildung möglicher Defekte	42

4.3	Einfluss der optimierten Dehydrohalogenierung auf die Bauteileigenschaften	45
4.3.1	Bauteileffizienz . . . . .	46
4.3.2	Lebensdauer . . . . .	48
4.3.3	Ladungstransport . . . . .	50
4.3.4	Fallenverteilung . . . . .	52
4.4	Beeinträchtigung der Bauteileigenschaften durch den Halogenvinyl-Defekt: Möglicher Mechanismus . . . . .	54
4.4.1	Mechanismus zur Verringerung der Stromdichte im frischen Bauteil	56
4.4.2	Mechanismus zur Verringerung der Lebensdauer . . . . .	57
4.5	Fazit . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Einfluss der elektrischen Ermüdung auf den Lochtransport</b>	<b>61</b>
5.1	Bisherige Untersuchungen . . . . .	61
5.2	Flugzeitmessungen an ambipolaren OLED-ähnlichen Strukturen . . . . .	62
5.3	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale OLED-Strukturen . . . . .	68
5.3.1	Theoretische Simulationen: Lage der Rekombinationszone . . . . .	68
5.3.2	CELIV-Messungen an realen OLEDs . . . . .	69
5.4	Mögliche Gründe für die Verringerung der Lochbeweglichkeit durch elektri- sche Ermüdung . . . . .	73
5.4.1	Lochströme . . . . .	74
5.4.2	Elektrische Felder . . . . .	75
5.4.3	Exzitonen . . . . .	76
5.4.4	Elektronen . . . . .	78
5.4.5	Elektrische Leistung . . . . .	80
5.5	Diskussion . . . . .	81
5.6	Fazit . . . . .	85
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>
	<b>Anhang</b>	<b>89</b>
	Theoretische Simulation . . . . .	89
	Optische Ermüdung . . . . .	91
	<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>94</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>97</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>99</b>



---

## 1 Einleitung

---

Die erste organische Leuchtdiode (engl.: *organic light emitting diode*, OLED) auf Dünnschichtbasis schufen Tang und van Slyke im Jahre 1987 [1]. Sie basierte auf „kleinen“ organischen Molekülen (engl.: *small molecules*, SM) und zeigte effiziente Elektrolumineszenz. Nur drei Jahre später bewiesen Burroughes et al. [2], dass ein solches Bauteil auch auf Basis polymerer Halbleiter zu realisieren ist (PLED). Ihre auf Poly(*para*-phenylen-vinyl) (PPV) basierte PLED musste jedoch während der Herstellung zur Polymerisation der Schicht einer thermischen Behandlung unterzogen werden. Im Jahre 1991, also ein Jahr später, wurde dieser Temperaturschritt überflüssig: Braun und Heeger [3] arbeiteten mit löslichen PPV-Derivaten, welche die Herstellung von PLEDs mit Hilfe nasschemischer Verfahren bei niedrigen Temperaturen weiter vereinfachte. Seitdem sind organische Leuchtdioden aus der Forschung nicht mehr wegzudenken. Bestrebungen liegen vor allem in der Steigerung der Effizienzen dieser Bauteile. Durch die hohe Energieeffizienz der OLED als kalte Lichtquelle und die damit verbundenen Energieeinsparungen erscheint aus Gesichtspunkten des Umweltschutzes eine weitere Forschung an organischen LEDs und deren Anwendungen gerechtfertigt.

Die kommerziellen Anwendungen von OLEDs lassen sich in zwei Bereiche aufteilen. Ihre selbstleuchtende Eigenschaft begründet zum einen den Einsatz von OLEDs in der Displaytechnik. OLED-Displays sind durch ihre Lambert'sche Abstrahlcharakteristik unabhängig vom Blickwinkel und wegen sowohl des geringen Energieverbrauches als auch der geringen Masse für den Einsatz in mobiler Elektronik geeignet. Mobiltelefone mit OLED-Display und OLED-Fernseher mit einer Bildschirmdiagonalen von 15 Zoll sind bereits erhältlich, wenn auch letztere für einen hohen Preis. Den zweiten, noch nicht sehr ausgebauten Bereich kommerzieller OLED-Anwendungen bildet die Beleuchtungstechnik. Großflächigkeit und mögliche Flexibilität der OLED rufen Zukunftsvisionen hervor, wie zum Beispiel deren Integration als Raumbeleuchtung in Fenster oder Tapeten. Flexible OLEDs und somit flexible Displays verdanken ihre Existenz den niedrigen Herstellungs-Temperaturen, welche die Verwendung von Kunststofffolien als Bauteil- oder Displaybasis ermöglicht [4].

Ein großer Vorteil der PLEDs gegenüber SMOLEDs ist die einfache und günstige Prozessierbarkeit durch mögliche kostengünstige Druckverfahren [5, 6], welche auch für großflächige Anwendungen geeignet sind. Die nasschemischen Herstellungsverfahren erschweren jedoch das Aufbauen von Multilagen-Strukturen und begrenzen somit die Effizienz. Zusätzlich dazu bilden Probleme bezüglich Stabilität und Lebensdauer von PLEDs die Ursache, warum SMOLEDs ihre polymerbasierten Pendant trotz ihrer Vorteile aus kommerziellen Anwendungen fast vollständig verdrängt haben [6]. Die in der Herstellung sehr

---

praktischen PLEDs zeigen im Betrieb viel niedrigere Lebensdauern als OLEDs aus kleinen Molekülen. Viele Mechanismen der Degradation bleiben nach wie vor unerforscht, weil sich der Fokus der Anwendungen auf die stabileren SMOLEDs verschoben hat. Um die PLED in naher Zukunft wieder konkurrenzfähig zu machen, ist es notwendig, deren Ermüdungsphänomene genauer zu erforschen. Diese Arbeit soll deshalb einen Beitrag dazu leisten, die Degradationsmechanismen in PLEDs, genauer gesagt in PPV-basierten OLEDs, weiter zu erhellen.

Nachdem zuerst die zum Verständnis der weiteren Arbeit nötigen theoretischen und experimentellen Grundlagen vermittelt wurden, wird in Kapitel 4 auf bestimmte Defekte im PPV eingegangen. Diese in der Gilch-Route entstandenen Defekte wirken sich negativ auf Funktionalität und Lebensdauer der OLEDs aus. Dabei scheint nicht der lang bekannte Tolan-Bisbenzyl-Defekt der ausschlaggebende Defekt zu sein, sondern der bisher eher unbeachtete Halogen-Vinyl-Defekt. Der Einfluss dieses Defektes auf das Bauteilverhalten wird untersucht und abschließend ein Mechanismus vorgeschlagen, welcher das negative Wirken des Halogenvinyl-Defektes in der OLED genau erklärt.

Annähernd halogenfreies PPV wird schließlich in Kapitel 5 betrachtet. An diesem soll der ganz allgemeine Einfluss der elektrischen Ermüdung auf den Löchertransport in organischen Leuchtdioden untersucht werden. Letztendlich wird dadurch ein für die elektrische Ermüdung höchst relevantes Phänomen aufgedeckt.

---

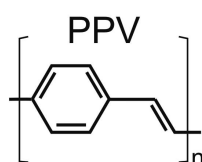
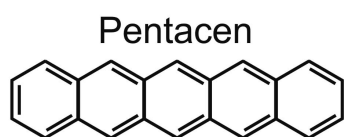
## 2 Theoretische Grundlagen

---

### 2.1 Organische Halbleiter

---

Organische Halbleiter lassen sich in zwei Klassen einteilen: es existieren sowohl organische halbleitende Moleküle mit kleinem Molekulargewicht (sogenannte „kleine Moleküle“) als auch halbleitende langkettige Polymere. Für beide Klassen zeigt Abb. 2.1 die Strukturformeln eines Vertreters: Pentacen ist ein Prototyp der kleinen Moleküle, Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV) ein langkettiger organischer Halbleiter. Beiden Klassen ist gemeinsam, dass ihre Kohlenstoffatome abwechselnd über Einfach- und Doppelbindungen miteinander verknüpft sind. Die Eigenschaften dieser konjugierten Doppelbindungen werden im Folgenden näher erläutert.



**Abbildung 2.1:** Molekülstrukturen von Pentacen als Prototyp der kleinen organischen Halbleiterverbindungen und Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) als Vertreter der polymeren Halbleiter.

---

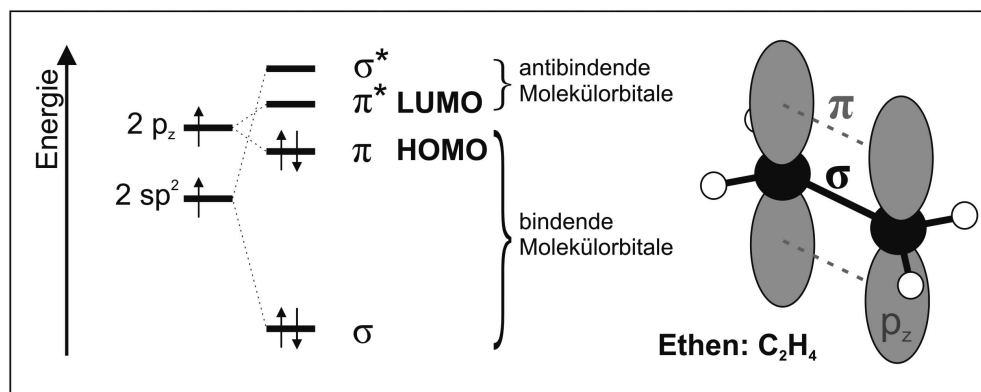
#### 2.1.1 Das konjugierte $\pi$ -Elektronen-System

---

Organischen Halbleitern liegen die besonderen Eigenschaften des Kohlenstoffatoms zugrunde: neben einigen anderen möglichen Konfigurationen kann es auch die  $sp^2$ -Hybridisierung ausbilden. Hierbei liegen die drei  $sp^2$ -Hybridorbitale innerhalb eines Dreieckes in einer Ebene, wobei das  $p_z$ -Orbital senkrecht dazu steht.

Durch Wechselwirkung zwischen zwei  $sp^2$ -Hybridorbitalen benachbarter Kohlenstoffatome bzw. deren „Überlappung“ bildet sich die  $\sigma$ -Bindung aus. Energetisch spalten sich dabei die beiden  $sp^2$ -Hybridorbitale in zwei Molekülorbitale auf, dem besetzten, bindenden  $\sigma$ -Molekülorbital und dem unbesetzten, antibindenden  $\sigma^*$ -Molekülorbital. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden  $\sigma$ -Molekülorbitalen ist groß und liegt weit außerhalb des sichtbaren Spektrums. Materialien mit ausschließlich solchen  $\sigma$ -Bindungen (wie z.B. in der  $sp^3$ -Konfiguration aller gesättigten Kohlenwasserstoffe) zeigen deshalb isolierende Eigenschaften.

In der  $sp^2$ -Hybridisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden sich jedoch durch die Überlappung der benachbarten, senkrechten  $p_z$ -Orbitale zusätzliche  $\pi$ -Bindungen aus. Der einfachste Vertreter eines solchen  $\pi$ -Elektronen-Systems ist das Ethen ( $C_2H_4$ ). Orbitale

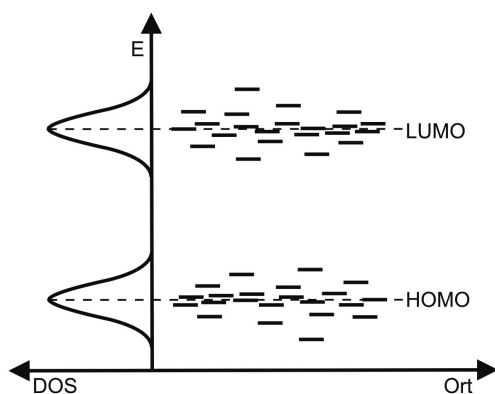


**Abbildung 2.2:** Ethen als einfachster Vertreter eines konjugierten  $\pi$ -Elektronen-Systems: Energiediagramm der Molekülorbitale (links) und räumliche Ausbildung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen (rechts). Die kleinste mögliche elektronische Anregung kann zwischen dem höchsten besetzten (bindenden)  $\pi$ -Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten (antibindenden)  $\pi^*$ -Orbital (LUMO) stattfinden.

und Bindungen des Ethens sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Die Energiedifferenz zwischen dem besetzten, bindenden  $\pi$ -Molekülorbital und dem unbesetzten, antibindenden  $\pi^*$ -Molekülorbital ist sehr viel kleiner als bei der  $\sigma$ -Bindung, was zu starker Absorption elektromagnetischer Strahlung nahe des sichtbaren Bereiches und zu den halbleitenden Eigenschaften führt [7, 8].

Folgen innerhalb eines Moleküls mehrfach abwechselnd einfach und doppelt gebundene Kohlenstoffatome aufeinander, treten deren  $p_z$ -Orbitale miteinander in Wechselwirkung. Es kommt zur Delokalisierung aller beteiligten  $\pi$ -Elektronen und zur Bildung eines delokalisierten  $\pi$ -Elektronen-Systems, welches sich über den gesamten Bereich der  $\pi$ -Konjugation erstreckt. Mit zunehmender Ausdehnung der  $\pi$ -Konjugation wird die Energielücke ( $E_G$  von engl.: *gap*) zwischen dem höchsten besetzten ( $\pi$ -)Molekülorbital (HOMO, von engl.: *highest occupied molecular orbital*) und dem niedrigsten unbesetzten ( $\pi^*$ -)Molekülorbital (LUMO, von engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*) zunehmend kleiner. Dies führt zu Absorption und Fluoreszenz im sichtbaren Bereich. Bei typischen organischen halbleitenden Verbindungen sind genügend viele Kohlenstoffatome an der  $\pi$ -Konjugation beteiligt, so dass der Abstand zwischen HOMO und LUMO lediglich  $E_G = 1,5\text{ eV}$  bis  $3\text{ eV}$  beträgt [8]. Dies führt zu Absorption und Fluoreszenz im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 830\text{ nm}$  und  $400\text{ nm}$ <sup>1</sup>, welcher den sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung abdeckt.

<sup>1</sup> Zwischen Energie und Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung besteht folgender Zusammenhang:  $E = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ , mit Energie  $E$ , planckschem Wirkumsquantum  $h$ , Lichtgeschwindigkeit  $c$ , Frequenz  $f$  und Wellenlänge  $\lambda$  der elektromagnetischen Welle.



**Abbildung 2.3:** Energetische Verteilung der lokalisierten Zustände eines organischen Halbleiters. Die Zustandsdichten (DOS) der HOMO- und LUMO-Zustände kann durch je eine Gauß-Verteilung beschrieben werden.

### 2.1.2 Eigenschaften von organischen Halbleitern

Im organischen Festkörper herrschen zwischen den Molekülen lediglich die schwachen Van-der-Waals-Bindungen. Der zwischenmolekulare Zusammenhalt ist somit schwächer als bei den ausschließlich kovalent gebundenen anorganischen Halbleitern, wie z. B. Silizium oder Galliumarsenid. Daraus folgen zum einen andere mechanische Eigenschaften, wie z. B. eine geringere Härte oder ein niedrigerer Schmelzpunkt für organische Halbleiter. Aber auch eine geringere Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion geht damit einher. Im organischen Halbleiter sind die elektronischen Zustände nur so schwach delokalisiert, dass die sich ausbildenden Valenz- und Leitungsbander mit nur wenigen 100 meV sehr schmal sind. Bei anorganischen Halbleitern bewegen sich die Ladungsträger hingegen frei in den mehreren Elektronenvolt breiten Valenz- und Leitungsbandern. Hinzu kommt, dass im amorphen organischen Festkörper durch die vorliegende Unordnung die Umgebung und damit die Polarisierbarkeit der Nachbarmoleküle für verschiedene Moleküle unterschiedlich ist. Dies führt zu unterschiedlichen HOMO- und LUMO-Lagen der verschiedenen Moleküle. Die Ladungsträger sind stark lokalisiert, bandartiger Transport ist nur schwach ausgeprägt. Mit Hilfe eines Unordnungsmodells können die diskreten Zustände als gaußverteilt angenommen werden, typischerweise mit einer Breite von 0,1 eV. Abbildung 2.3 zeigt die Dichte der HOMO- und LUMO-Zustände (DOS, von engl.: *density of states*). Will ein Ladungsträger von einem auf das andere Molekül, muss er durch Hüpfen (engl.: *hopping*) eine Energiebarriere überwinden. Deshalb wird der Ladungstransport in amorphen organischen Schichten als „Hopping-Transport“ bezeichnet [9]. Er führt zu viel niedrigeren Ladungsträgerbeweglichkeiten (bis zu zehn Größenordnungen) als in anorganischen Halbleitern [8]. Auf diese Größe wird in Abschnitt 2.1.3 näher eingegangen. Außerdem ist die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i$  für einen typischen organischen Halbleiter bei Raumtemperatur sehr klein: mit einer für organische Halbleiter typischen Energielücke  $E_G = 2,5$  eV, einer effektiven Zustandsdichte  $N_0$  von etwa  $10^{21}$  bis  $10^{22}$  cm<sup>-3</sup> und der Boltzmann-Konstante  $k_B$  lässt sich die intrinsische Ladungsträgerdichte mit  $n_i =$

---

$N_0 \exp(-E_G/2k_B T)$  zu  $n_i < 1 \text{ cm}^{-3}$  abschätzen. Die intrinsische Ladungsträgerdichte ist in organischen Halbleitern somit um zehn Größenordnungen kleiner als im Silizium [8], ein derartiges Material wäre ein Isolator und erklärt die extrem niedrigen Leitfähigkeiten der organischen Halbleiter. Für verschiedene Anwendungen existieren jedoch unterschiedliche Möglichkeiten, im organischen Halbleiter eine höhere Dichte an Ladungsträgern zu erzeugen:

1. Elektrochemisches Dotieren [10], wofür Heeger, MacDiarmid und Shirakawa im Jahre 2000 den Chemie-Nobelpreis erhielten.
2. Ladungsträgerinjektion aus den Kontakten, welche in den nachfolgend besprochenen organischen Leuchtdioden eine große Rolle spielt.
3. Optische Ladungsträgererzeugung, welche u.a. die Flugzeitmessungen ermöglicht (siehe Abschnitt 3.5.1).
4. Anreicherung von Ladungsträgern durch den Feldeffekt.

---

### 2.1.3 Ladungstransport

---

Der Ladungstransport erfolgt über Hüpfen der Ladungsträger von Molekül zu Molekül und kann chemisch als Redox-Reaktion aufgefasst werden. Während des Hüpfens reduziert das Elektron das gerade erreichte Molekül zu einem einfach negativ geladenen Anion und oxidiert dabei das gerade verlassene Ursprungsmolekül durch Abgabe des Elektrons. Für den Lochtransport gilt analog das gleiche: Das Zielmolekül wird zu einem einfach positiv geladenen Kation oxidiert, das gerade verlassene Molekül wird reduziert.

Der Ladungstransport ist außerdem feldabhängig, die mittlere Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger  $v$  verläuft entsprechend  $v = \mu \cdot E$  proportional zur elektrischen Feldstärke  $E$ . Die darin enthaltene Proportionalitätskonstante  $\mu$  wird als Ladungsträgerbeweglichkeit bezeichnet. Durch Mittelung aller Sprünge eines Ladungsträgers können die Geschwindigkeit und somit die mittlere Beweglichkeit für Ladungsträger in diesem System bestimmt werden.

Für einen Hüpftransport durch einen amorphen, ungeordneten organischen Halbleiter mit gaußverteilter Zustandsdichte wird die Feldabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit bei konstanter Temperatur durch einen Poole-Frenkel-artigen Zusammenhang beschrieben [9, 11]:

$$\mu(E) = \mu^* \cdot \exp(\gamma \sqrt{E}) \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\mu^*$  die Nullfeldbeweglichkeit ohne angelegtes elektrisches Feld und  $\gamma$  ein materialspezifischer Feldfaktor. Beide Parameter sind von der Breite der gaußförmigen DOS, der Standardabweichung  $\sigma$ , abhängig. Diese Größe beeinflusst den sogenannten Gauß'schen Unordnungsparameter  $\hat{\sigma} = \sigma/k_B T$  ( $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante). Der Feldfaktor  $\gamma$  steigt ebenfalls mit wachsender Unordnung  $\hat{\sigma}$ .

Der Transport von Ladungsträgern, welche in ein Material mit Gauß'scher Zustandsdichte hinein injiziert wurden, wurde von Bässler [9] mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen nachgebildet. Die feld- und temperaturabhängige Beweglichkeit kann innerhalb des von ihm verwendeten unkorrelierten „Gauß'schen Unordnungsmodells“ (engl.: *Gaussian disorder model*, GDM) folgendermaßen genähert werden [9, 12]:

$$\mu_{\text{GDM}}(E, T) = \mu_{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{2\sigma}{3k_B T} \right)^2 + C \left( \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - 2,25 \right) \sqrt{E} \right] \quad (2.2)$$

Hierbei bezeichnet  $\mu_{\infty}$  die Nullfeldbeweglichkeit bei unendlicher Temperatur und  $C$  eine von den Simulationsparametern abhängige Konstante.

Ein neueres, korreliertes Unordnungsmodell (engl.: *correlated Gaussian disorder model*, CDM) [11] beschreibt den Ladungstransport in ungeordneten organischen Materialien jedoch noch genauer. Durch die Berücksichtigung weitreichender räumlicher und energetischer Korrelationen, z.B. aufgrund von Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen im Material, können die experimentellen Ergebnisse für einen größeren Feldbereich passender nachgebildet werden. Vor allem in PPVs wird die Ladungsträgerbeweglichkeit durch das neuere CDM adäquater dargestellt [12]. Novikov et al. [11] leiteten aus empirischen Untersuchungen für eine sowohl temperatur- als auch feldabhängige Beweglichkeit mit Hilfe des korrelierten Unodnungsmodells folgende Näherung ab:

$$\mu_{\text{CDM}}(E, T) = \mu_{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{3\sigma}{5k_B T} \right)^2 + 0,78 \left( \left( \frac{\sigma}{k_B T} \right)^{3/2} - 2 \right) \sqrt{\frac{qaE}{\sigma}} \right] \quad (2.3)$$

$\mu_{\infty}$  bezeichnet die Nullfeldbeweglichkeit bei unendlicher Temperatur,  $q$  die Elementarladung und  $a$  den zwischenmolekularen Abstand.

Bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes vereinfachen sich die beiden Gleichungen. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit, also die Temperaturabhängigkeit der in Formel 2.1 eingeführten Nullfeldbeweglichkeit  $\mu^*$ , kann dann für beide Fälle folgendermaßen formuliert werden [9, 11]:

$$\mu_{\text{GDM}}^*(T) = \mu_0 \exp \left( - \left( \frac{2}{3} \hat{\sigma} \right)^2 \right) \quad (2.4)$$



---

beziehungsweise

$$\mu_{\text{CDM}}^*(T) = \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{3}{5}\hat{\sigma}\right)^2\right) \quad (2.5)$$

$\mu_0$  ist die Beweglichkeit für  $\sigma \rightarrow 0$ .

Ein wichtiges Phänomen in der Beschreibung des Ladungsträgertransportes sind Ladungsträgerfallen. Fallen oder auch Haftstellen sind elektronische Zustände mit Energieniveaus zwischen HOMO und LUMO des organischen Halbleiters. Elektronenfallen sind unbesetzte Zustände unterhalb des LUMOs und Lochfallen sind besetzte Zustände oberhalb des HOMOs. Die Tiefe einer Haftstelle bezieht sich auf den energetischen Abstand des Fallenzustandes zum jeweiligen Transportniveau. Fallen sind somit bevorzugte energetische Zustände, in denen die Ladungsträger eine geringere Energie haben. Um trotzdem weiterhin am Ladungstransport teilzunehmen, muss der Ladungsträger mit Hilfe thermischer Aktivierungsenergie aus der Falle befreit werden. Im zeitlichen Mittel ist ein solcher Ladungsträger jedoch weniger beweglich.

Zur Messung der Ladungsträgerbeweglichkeit dienen in dieser Arbeit die Methoden der Flugzeitmessungen (siehe Abschnitt 3.5.1) und der Ladungsextrahierung durch linear ansteigende Spannung (siehe Abschnitt 3.5.2). Auf Haftstellen und eine die Haftstellenverteilung charakterisierende Methode, die Methode der thermisch stimulierten Ströme, wird in Abschnitt 3.5.3 näher eingegangen.

---

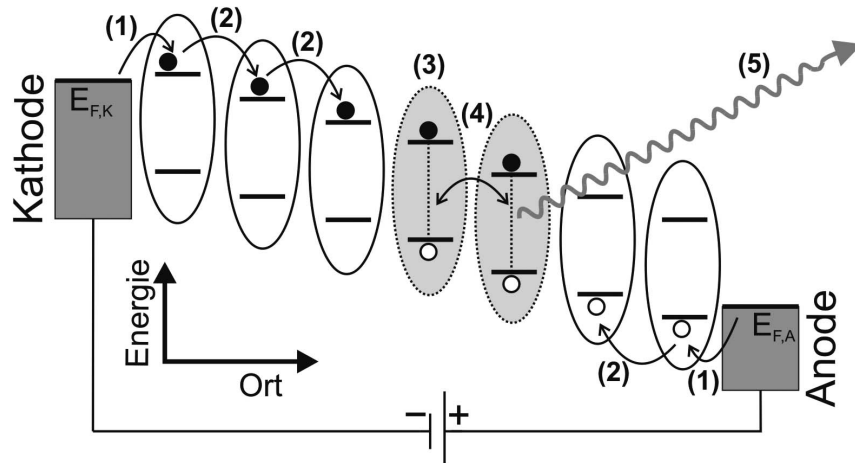
## 2.2 Organische Leuchtdioden

---

Der Aufbau und die Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode sind schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Zwischen zwei Elektroden, wovon zur Lichtauskopplung mindestens eine transparent sein sollte, befindet sich eine dünne Schicht des organischen Halbleiters (Größenordnung um 100 nm). Während des Betriebes der OLED laufen fünf grundlegende Prozesse ab: Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2), Rekombination der Ladungsträger zu Exzitonen (3), Exzitonendiffusion (4) und der strahlende Zerfall der Exzitonen unter Aussendung von Licht (5). Im Folgenden werden alle Prozesse näher erläutert.

Wie in Abschnitt 2.1.2 ausgeführt wurde, ist die intrinsische Ladungsträgerdichte in organischen Halbleitern sehr gering. In die organische Halbleiter-Schicht der OLED müssen somit erst Ladungsträger aus den Elektroden injiziert werden (Schritt (1) in Abbildung 2.4). Für effektive Injektion sollten die Injektionsbarrieren sowohl für Elektronen an der Kathode als auch für Löcher an der Anode gering sein. Dies beeinflusst die Wahl der Elektrodenmaterialien. Geeignete Kathodenmaterialien sind unedle Metalle mit einer niedrigen





**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung von Aufbau und Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode. Jede Ellipse repräsentiert ein Molekül des organischen Halbleiters mit HOMO und LUMO. Diese können mit Elektronen (gefüllte Kreise) und Löchern (offene Kreise) besetzt werden. Folgende Prozesse führen während des Betriebes unter angelegter Spannung zu Elektrolumineszenz: (1) Ladungsträgerinjektion, (2) Ladungsträgertransport, (3) Bildung eines angeregten Zustandes (Exziton), (4) Exzitonendiffusion, (5) Strahlender Zerfall des Exzitons unter Aussendung von Licht.

Austrittsarbeit, sodass ihre Fermienergie möglichst genau mit dem LUMO des organischen Halbleiters übereinstimmt. Dies führt zu guter Elektroneninjektion. Für Anodenmaterialien ist eine Anpassung der Fermienergie an das HOMO-Niveau des organischen Halbleiters wünschenswert, um die Barriere für die Löcherinjektion niedrig zu halten. Als noch dazu transparentes Material erfüllt Indiumzinnoxid (engl.: *indium tin oxide*, ITO) mit seiner hohen Austrittsarbeit diese Anforderungen und wird standardmäßig als Anode auf einem ebenfalls transparenten Glassubstrat verwendet. Bei guter Anpassung der Elektroden Eigenschaften an HOMO- und LUMO-Lagen spielt die Ladungsträgerinjektion gegenüber dem Ladungstransport durch das Volumen des organischen Halbleiters jedoch keine limitierende Rolle. In diesem Fall liegt ein ohmscher Kontakt vor. Ladungsträger diffundieren bei Raumtemperatur bereits ohne angelegte elektrische Spannung in den organischen Halbleiter hinein (thermische Injektion) und bilden dort in der Nähe der injizierenden Elektrode ein Ladungsträgerreservoir. Das aus dem asymmetrischen Aufbau der organischen Leuchtdiode im Innern der organischen Schicht resultierende elektrische Feld verhindert das Herausdriften der Ladungsträger aus dem Reservoir. Falls kein ohmscher Kontakt vorliegt, können die „Schottky-Barrieren“ trotzdem durch thermisch aktiviertes Tunneln der Ladungsträger überwunden werden [13]. Im Betrieb wird eine positive Spannung an die OLED angelegt, sodass die Anode positiv und die Kathode negativ gepolt sind.

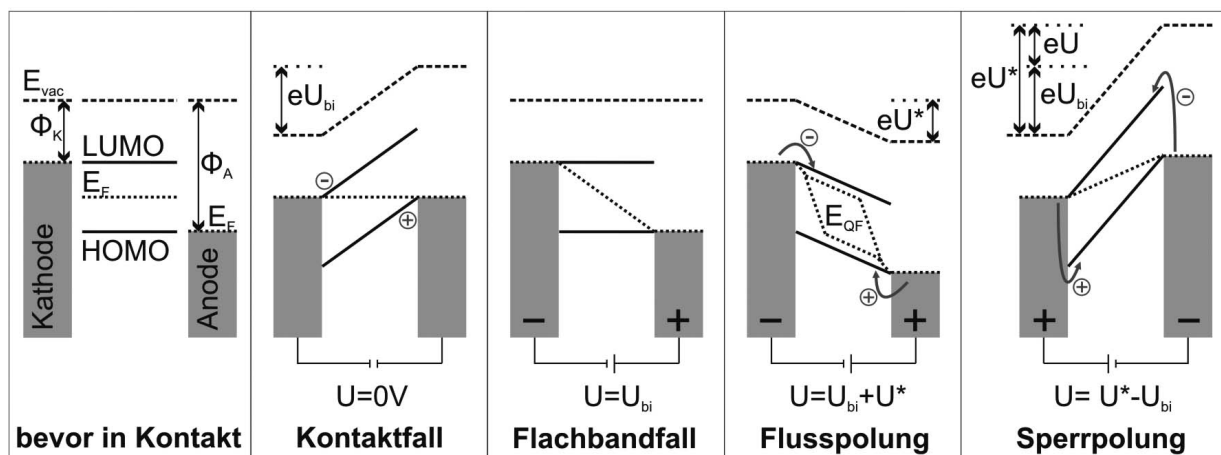
Sobald eine hinreichend positive Spannung angelegt ist, welche die Richtung des elektrischen Feldes im Innern der OLED umdreht, treiben die injizierten Ladungsträger durch

---

die organische Schicht. Der Transport (Schritt (2)) erfolgt über Hüpfen der Ladungsträger von Molekül zu Molekül und kann chemisch als Redox-Reaktion aufgefasst werden. Elektronen und Löcher driften von den gegenüberliegenden Elektroden aufeinander zu. Sobald sie sich auf einem Molekül treffen, können sie zu einem angeregten Zustand rekombinieren (Schritt (3)), welcher als Exziton bezeichnet wird (von engl.: *excited*). Elektron und Loch sind dann über die Exzitonenbindungsenergie aneinander gebunden. Diese entspricht genau der Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen des ungeladenen Moleküls im Vergleich zu denen des Exzitons und kann bis zu 1 eV betragen [14]. Ein Exziton ist nach außen hin elektrisch neutral, wird also im elektrischen Feld nicht driften, sondern nur diffundieren (Schritt (4)). Der Bereich innerhalb der OLED, in dem Elektronen und Löcher Exzitonen bilden, wird als Rekombinationszone bezeichnet.

Der Zerfall der Exzitonen kann strahlend erfolgen (Schritt (5)), was sich in der Elektrolumineszenz (EL) äußert. Die Energie der abgestrahlten Photonen ist durch die vorherige Relaxation des angeregten Zustandes in die energetisch günstigere Bindungskonfiguration niedriger als der direkte Abstand zwischen HOMO und LUMO. Dennoch kann die Emissionsfarbe durch geeignete Wahl des organischen Halbleiters beeinflusst werden. Der Zerfall der Exzitonen kann jedoch auch nichtstrahlend erfolgen, wodurch die Effizienz des Bauteils verringert wird [15]. Für mindestens 75 % der gebildeten Exzitonen existiert kein spinerlaubter optischer Übergang in den Grundzustand (Triplett-Exzitonen). Höchstens 25 % aller Exzitonen können von sich aus strahlend zerfallen (Singulett-Exzitonen). Zusätzliche Lumineszenzlöcher sind Defekte oder die elektrodennahe Bildung der Exzitonen, welche ihre Energie strahlungslos an die Elektrode abgeben [16, 17]. In einem sehr starken elektrischen Feld können die Exzitonen auch wieder in Elektron und Loch dissoziiert werden [15].

Die Effizienzen solcher einfacher Einschicht-OLEDs sind somit beschränkt. Vor allem mit kleinen organischen Molekülen können durch meist komplizierte, mehrschichtige Aufbauten effizientere OLEDs realisiert werden. Diese verfügen über spezielle Elektronentransport-, Lochtransport- und Emitterschichten, wodurch die Rekombination an definierter Stelle in großer Entfernung von den Elektroden abläuft. Solche Bauteilstrukturen sind jedoch mit aus Lösung aufgetragenen Polymeren kaum zu realisieren, da die Verwendung orthogonaler Lösungsmittel gewährleistet sein muss: beim Aufbringen der zweiten Schicht darf die zuvor aufgetragene nicht angelöst werden. In dieser Arbeit werden lediglich polymere Einschicht-OLEDs betrachtet, deren Lochinjektion durch eine zusätzliche Schicht aus leitfähigem Polymer verbessert wurde [18, 19].



**Abbildung 2.5:** Schematische Energieniveauschemata („Bänder“-Diagramme) der OLED in ihren verschiedenen Betriebsmodi. Die im organischen Halbleiter lokalisierten Energiezustände sind zur Vereinfachung und in Analogie an anorganische Halbleiter als durchgehende Energieniveaus (Energiebänder) gezeichnet. Die jeweils außen angelegte Spannung ( $U$ ), deren Polung und die über den organischen Halbleiter abfallende innere Spannung ( $U^*$ ) sind für jeden Modus angegeben.

### 2.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Um die Strom-Spannungs-Kennlinien organischer Leuchtdioden besser zu verstehen, werden nun die Energieniveauschemata der verschiedenen Betriebsmodi besprochen (Abbildung 2.5). Das für eine Diode typische gleichrichtende Verhalten tritt bei OLEDs erst durch die Wahl zweier unterschiedlicher Elektrodenmaterialien auf. Diese werden durch ihre Austrittsarbeit  $\Phi$  beschrieben, definiert durch den Abstand zwischen Fermienergie  $E_F$  und Vakuumniveau  $E_{vac}$  (siehe „bevor in Kontakt“). Sobald der organische Halbleiter mit den Elektroden in Kontakt tritt, gleichen sich die Fermienergien durch Ladungsträgerdiffusion an den Kontakten an („Kontaktfall“). Im organischen Halbleiter bilden sich Ladungsträgerreservoirs nahe den Kontakten. Das durch Ladungsträgerdiffusion entstandene elektrische Feld wirkt dem Diffusionsstrom seinerseits durch einen Driftstrom entgegen. Zwischen beiden stellt sich ein Gleichgewicht ein, so dass kein Nettostrom fließt. Zwischen Kathode und Anode hat sich nun ein Potentialunterschied  $eU_{bi}$  ausgebildet, welcher ohne existierende Dipolschicht zwischen Organik und Metall über die Differenzen der Austrittsarbeiten der Metalle gemäß  $eU_{bi} = \Phi_K - \Phi_A$  gegeben ist [20].

Bei Anlegen einer kleinen positiven Spannung ( $U < U_{bi}$ , positive Polung der Anode) wird der dem Diffusionsstrom entgegengesetzte Driftstrom reduziert. Somit fließt ein kleiner Nettostrom in Durchlassrichtung, der mit zunehmender Spannung ansteigt. Entspricht die außen angelegte Spannung genau der Built-In-Spannung  $U_{bi}$ , so ist das elektrische Feld im Innern kompensiert (Flachbandfall). Bei weiterer Erhöhung der angelegten Span-

---

nung fließt ein Driftstrom in Durchlassrichtung (Flusspolung). In der Strom-Spannungs-Kennlinie äußert sich dies durch einen starken Stromanstieg im Bereich von  $U = U_{bi}$ . Im Fall der Flusspolung befindet sich der organische Halbleiter nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht, so dass sich für Elektronen und Löcher Quasi-Fermi-Niveaus ( $E_{QF}$ ) ausbilden. Der normale Betrieb einer OLED erfolgt für angelegte Spannungen von  $U > U_{bi}$ .

Wird hingegen eine Spannung entgegengesetzter Polung an das Bauteil angelegt (negative Polung der Anode), müssen Elektronen und Löcher sehr hohe Injektionsbarrieren überwinden (Sperrpolung). Dies führt zu einem nur sehr geringen Sperrstrom und erklärt das gleichrichtende Verhalten der organischen Leuchtdioden.

Bei Wahl gleicher Elektrodenmaterialien bildet sich im Kontaktfall kein Built-In-Potential aus, hier gleichen sich Kontakt- und Flachbandfall. Je nachdem, welches Material für die Elektroden gewählt wurde, ist entweder die Injektion der Elektronen oder Löcher bevorzugt. Im extremen Fall erhält man ein unipolares Bauteil, in dem unabhängig von der Polung nur eine Ladungsträgersorte in den organischen Halbleiter injiziert wird. Fluss- und Sperrpolung sind dann ebenfalls identisch. Ein solches Bauteil zeigt wegen des fehlenden Rekombinationspartners keine Elektrolumineszenz.

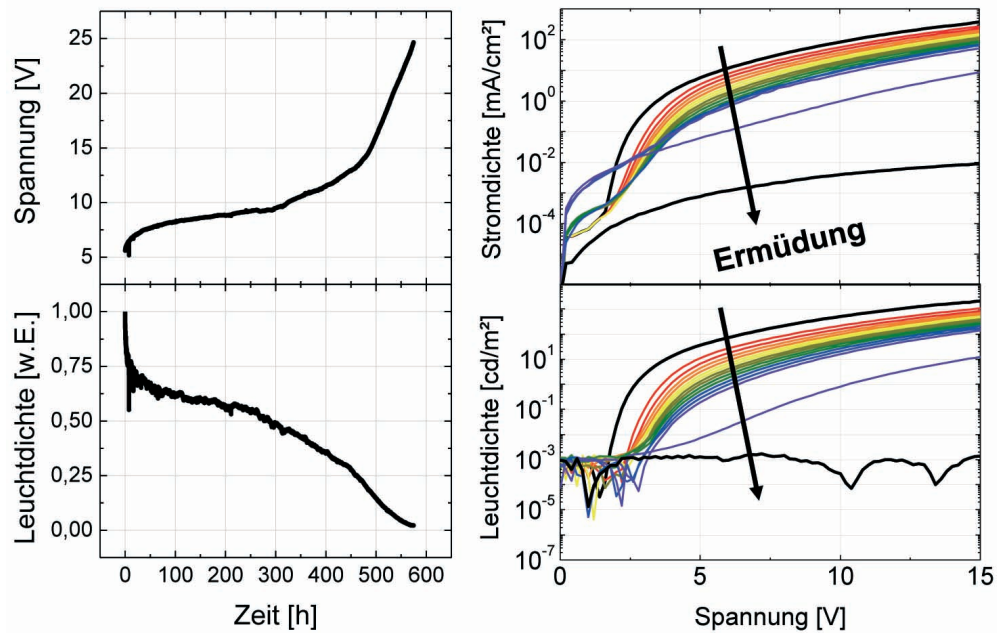
---

## 2.3 Elektrische Ermüdung organischer Leuchtdioden

---

Organische Leuchtdioden werden häufig mit einer konstanten Stromdichte betrieben. Die Antworten sowohl des Leuchtens als auch der angelegten Klemmspannung, welche zur Aufrechterhaltung der konstanten Stromdichte nötig ist, sind in Abbildung 2.6 links über der Zeit aufgetragen. Das qualitativ typische Verhalten für den Betrieb von OLEDs unter konstanter Stromdichte ist zu erkennen [21–27]: Die Leuchtdichte (auch Luminanz genannt) fällt nach starkem Anfangsabfall weiterhin ab, die Spannung steigt währenddessen. Ein Spannungsanstieg bei gleicher Stromdichte kann durch eine Impedanzerhöhung des Bauteils beschrieben werden. Die Ursachen einer solchen Impedanzerhöhung können entweder in einer Impedanzerhöhung der Injektions- oder der Transportvorgänge begründet sein. Eine Leuchtdiode hat ihre Lebensdauer  $t_{1/2}$  erreicht, sobald die Luminanz auf die Hälfte des Anfangswertes zurückgegangen ist [15]. Nach dieser Definition liegt die Lebensdauer im gezeigten Beispiel bei ungefähr 300 Stunden.

Natürlich hat ein solches Ermüdungsverhalten auch Einfluss auf die charakteristischen Strom-Spannungs- bzw. Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien einer OLED. Wird der elektrische Betrieb unter konstanter Stromdichte nach konstanten Zeitintervallen immer wieder zur Ermittlung von Kennlinien unterbrochen, so erhält man die in Abbildung 2.6 rechts gezeigten Kennlinienscharen. Die Kennlinien wurden zwar alle 30 Minuten aufgezeichnet, aufgetragen sind jedoch der besseren Übersichtlichkeit wegen nur Kurven in einem zeitli-



**Abbildung 2.6:** Links: Lebensdauerkurve einer PLED der Struktur ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca während des elektrischen Betriebes unter konstanter Stromdichte von  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ . Aufgetragen sind Verlauf von Spannung und Leuchtdichte über der Zeit. Rechts: Kennlinienschar (Strom- und Leuchtdichte über der Spannung) einer (anderen) PLED gleicher Struktur. Der elektrische Betrieb unter konstanter Stromdichte von  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$  wurde für das Ermitteln der Kennlinien jeweils unterbrochen. Zwischen allen Kennlinien liegen je drei Stunden Ermüdung.

chen Abstand von drei Stunden. Im frischen Zustand (jeweils oberste schwarze Kurve) ist der im vorhergehenden Abschnitt besprochene Verlauf zu erkennen: im Bereich der Built-In-Spannung liegt ein starker Anstieg des Stromflusses vor. Gleichzeitig steigt auch die Rekombination und somit die Leuchtdichte stark an. Aufgrund der Ermüdung während des elektrischen Betriebes nehmen die Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien entlang der Pfeile nach und nach ab. Die jeweils unterste schwarze Linie zeigt die letztendlich stromarme und leuchtfreie Kennlinie der ermüdeten Leuchtdiode.

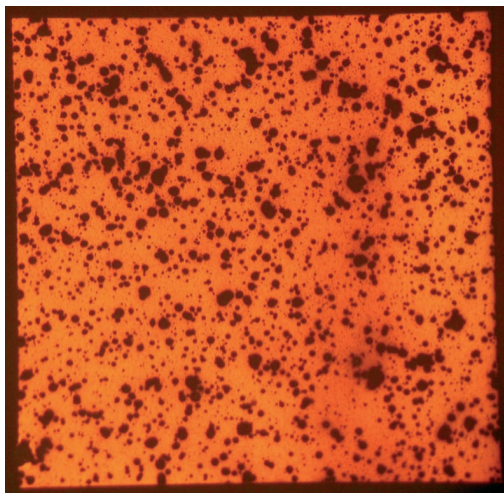
Die Gründe für eine Änderung der Impedanz sowohl der Injektions- als auch der Transportvorgänge sowie die Verringerung der Lichtemission im Langzeitbetrieb können vielfältiger Natur sein. Im Folgenden sollen einige Ausfallmechanismen vorgestellt werden, die bereits verstanden und teilweise technologisch vermeidbar sind.

Die Abnahme der Lichtemission erfolgt häufig nicht gleichmäßig über der gesamten aktiven Fläche. Es bilden sich vielmehr dunkle Flecken (engl.: *dark spots*), an denen keine Lichtemission mehr stattfindet. Die aktive Fläche der OLED ist somit verkleinert und die gesamte Lichtemission im Vergleich zum frischen Bauteil verringert. Ein solches Beispiel ist in Abbildung 2.7 an der aktiven Fläche einer bereits langzeitbetriebenen PPV-OLED zu sehen. Auch das Phänomen der „dark spots“ kann wiederum vielfältige Ursachen haben. Als



Kathodenmaterialien für OLEDs werden meist unedle Metalle verwendet, die sehr reaktiv und oxidationsanfällig sind. Luft und Luftfeuchtigkeit können durch Löcher in der Kathode (engl.: *pinhole*), entlang von Korngrenzen im Kathodenmaterial oder durch von Partikeln verursachte Luftspalte bis zum organischen Halbleiter vordringen [28]. Dadurch wird zum einen entlang dieser Pfade das Kathodenmaterial oxidiert. An der Grenzfläche zum organischen Halbleiter kann dann keine Ladungsträgerinjektion mehr stattfinden. Aber auch der organische Halbleiter selbst wird durch Anwesenheit von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit oxidiert, wodurch sich die Konjugationslänge und somit die Transporteigenschaften verändern können [29]. Außerdem erhöht die Oxidation des Polymers die Dichte tiefer Fallenzustände [30]. Aber nicht nur „Pinhole“-Defekte sind ausschlaggebend für eine Oxidation des Halbleiters. Auch unter Ausschluss von Sauerstoff wurde beim Bauteilbetrieb in inerter Atmosphäre Photooxidation festgestellt [31]. Als potentielle Sauerstoffquelle für die Photooxidation des Polymerrückgrats konnte ITO ausgemacht werden [18, 19, 29, 32, 33]. Der Einfluss von Sauerstoff oder Feuchtigkeit aus der Umgebungsatmosphäre wird in der Anwendung durch hermetisches Verkapseln bzw. in der Forschung durch Betreiben in inerter Umgebung minimiert. Geeignete Zwischenschichten (zum Beispiel leitfähiges Polymer [18, 19]) unterdrücken den Sauerstoffaustausch zwischen ITO und organischem Halbleiter.

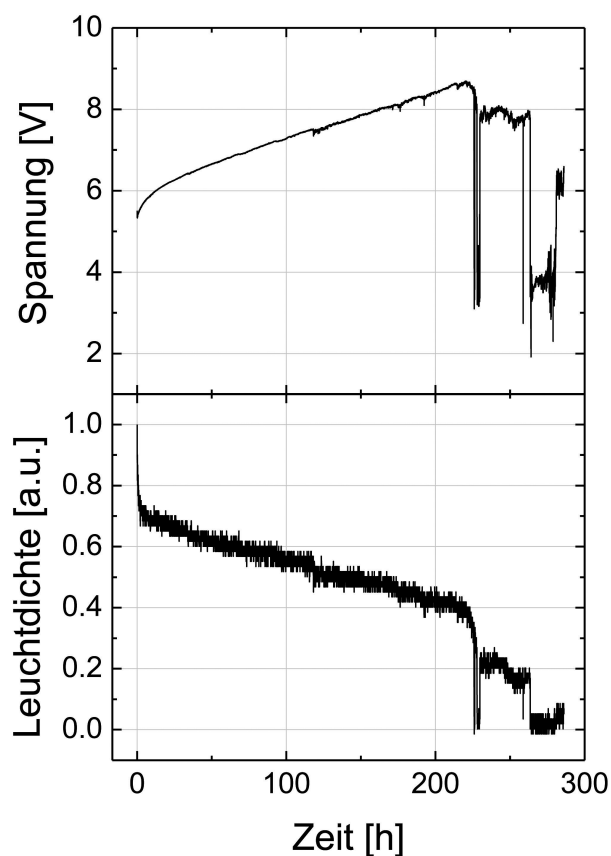
Auch eine Delamination des Kathodenmetalls kann zu den gezeigten dunklen Flecken führen. Mechanische Spannungen an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Kathode führen zum Ablösen des Metalls, zum Ausbeulen und zur Blasenbildung [34, 35].



**Abbildung 2.7:** Aufnahme der aktiven Fläche einer OLED mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca nach Langzeitbetrieb. Die aktive 10 mm<sup>2</sup> große Fläche der OLED ist durch schwarze Flecken („dark spots“) verkleinert, die gesamte Lichtemission somit im Vergleich zum frischen Bauteil verringert.

Die aktive Fläche kann ebenfalls durch lokale Kurzschlüsse verkleinert werden [29]. An morphologischen Defekten kann sich der Stromtransport zu gut leitfähigen Strompfaden lokalisieren. An diesen „heißen Stellen“ (engl.: *hot spots*) kann zum einen die Glastemperatur des Halbleiters überschritten werden, wodurch der organische Halbleiter instabil wird [36]. Dies führt dann zu katastrophalem Bauteilversagen mit Kurzschluss und plötzlichem Totalausfall (engl.: *sudden death*). Zum anderen kann aber der hohe Stromfluss im

Kurzschluss zu weiterer Temperaturerhöhung und somit zum Aufschmelzen der Kathode an dieser Stelle führen. Hierdurch kann der niederohmige Kurzschluss von der restlichen Diodenfläche isoliert werden [29]. Die OLED hat sich somit „selbst geheilt“. Statt eines Totalausfalls hat sich nun lediglich die aktive Fläche verkleinert. Ein solches Phänomen der Selbstheilung ist in der Lebensdauerkurve in Abbildung 2.8 gezeigt. Der plötzliche Totalausfall äußert sich im Einbruch der Spannung und im Verlust der Lumineszenz. Der lokale Kurzschluss wird jedoch durch das Schmelzen der Kathode im Kurzschlussbereich selbst geheilt. Die Lumineszenz ist wieder hergestellt. Der genaue Ursprung der lokalen Kurzschlüsse ist jedoch nicht bekannt. Eine Verwendung von organischen Halbleitern mit hoher morphologischer Stabilität, hoher Glas-temperatur und guten Filmbildungseigenschaften scheint allerdings förderlich.



**Abbildung 2.8:** Lebensdauerkurve einer OLED mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca im Betrieb unter konstanter Stromdichte von  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ . Der plötzliche Totalausfall („sudden death“) nach ca. 230 Stunden führt zum Einbruch der Spannung und Verlust der Lumineszenz. Der lokale Kurzschluss wird jedoch durch das Schmelzen der Kathode im Kurzschlussbereich selbst geheilt.

Neben den hier vorgestellten Ausfallmechanismen können sich auch Defekte im organischen Halbleiter negativ auf die Lebensdauer der OLED auswirken. Auf Defekte im PPV wird deshalb in Kapitel 4 näher eingegangen. Die intrinsische Degradation bzw. deren Einfluss auf die Lochbeweglichkeit ist schließlich in Kapitel 5 Thema. Da jedoch vor allem die intrinsische Degradation für ihr jeweiliges Materialsystem spezifisch verläuft, sind im Bereich der elektrischen Ermüdung polymerbasierter organischer Leuchtdioden immer noch viele Phänomene ungeklärt. Die Vielzahl der verschiedenen Materialien und Systeme

---

me mit unterschiedlichem Verhalten erschwert die Suche nach allgemeiner Einsicht. Dies wurde von Papadimitratos et al. folgendermaßen formuliert: „Moreover, degradation is materials specific and degradation pathways need to be investigated for each new material (or combination of materials) introduced into the PLED.“ [37] Deshalb beschränken sich die Untersuchungen und Aussagen in dieser Arbeit ausschließlich auf die Materialien und Materialkombinationen, die in Abschnitt 3.1 genannt werden.



---

### 3 Experimentelle Grundlagen

---

#### 3.1 Materialien

---

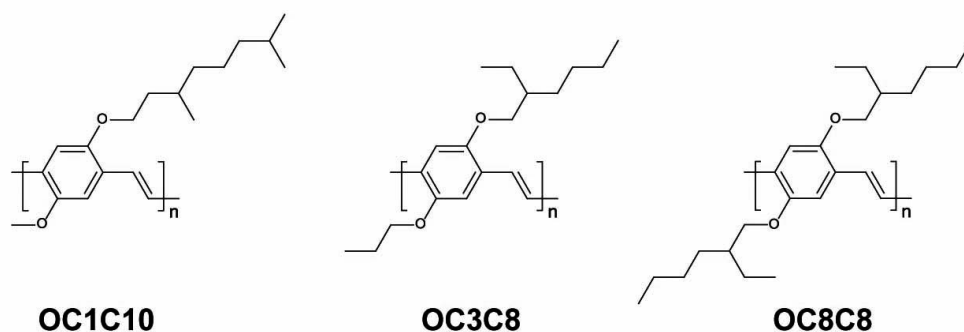
In diesem Abschnitt sollen alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt werden. Das zentrale Material stellt der polymere Halbleiter dar, welcher durch das sehr bekannte und bedeutende Poly(*para*-phenylen-vinyl) (PPV) repräsentiert wird [3, 38, 39]. Drei verschiedene dialkoxy-substituierte Derivate des PPVs werden in dieser Arbeit verwendet, welche sich ausschließlich in ihren Seitengruppen unterscheiden. Ihre chemischen Strukturen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

- OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV: Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen-vinyl] ist das wohl bekannteste PPV-Derivat und verfügt über zwei stark asymmetrische Seitenketten mit je einem und zehn Kohlenstoffatomen.
- OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub>-PPV: Die beiden Seitenketten des Poly[2-propoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen-vinyl] sind mit drei und acht Kohlenstoffatomen weniger asymmetrisch als die des OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPVs.
- OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV: Poly[2,5-bis(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen-vinyl] zeigt in beiden Substituenten die selben, symmetrischen Seitenketten mit je acht Kohlenstoffatomen.

Die Derivate werden nach ihrer Anzahl der Kohlenstoff-Atome in den jeweiligen Seitengruppen benannt. Das ebenfalls sehr bekannte PPV-Derivat Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen-vinyl] (MEH-PPV) wäre in der hier verwendeten Bezeichnung ein OC<sub>1</sub>C<sub>8</sub>-PPV.

Während das unsubstituierte PPV ohne Seitenketten (siehe Abb. 2.1) unlöslich ist, weisen die drei in dieser Arbeit verwendeten dialkoxy-substituierten PPV-Derivate gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf (z.B. Toluol). OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV wurde von der Firma COVION als Feststoff zur Verfügung gestellt, die anderen beiden PPV-Derivate OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub> und OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> wurden am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU Darmstadt, in der Arbeitsgruppe von Prof. Rehahn über die Gilch-Synthese polymerisiert. Auf diese Synthese wird in Abschnitt 4.2 näher eingegangen.

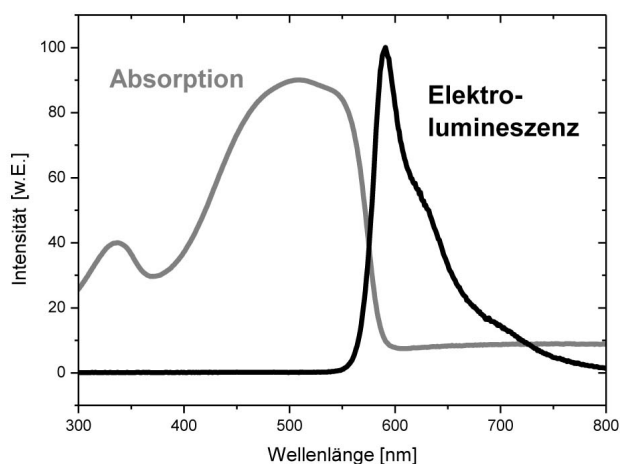
In Abbildung 3.2 sind stellvertretend für alle drei PPV-Derivate Elektrolumineszenz- und Absorptionsspektrum von OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV gezeigt. Die Spektren der anderen beiden Materialien sind identisch. Alle drei PPV-Derivate zeigen eine orange Emissionsfarbe. Das breite Maximum der Fundamentalabsorption (grau) liegt bei 510 nm. Im Emissionsspektrum



**Abbildung 3.1:** Chemische Strukturen der drei in dieser Arbeit verwendeten PPV-Derivate  $OC_1C_{10}$ ,  $OC_3C_8$  und  $OC_8C_8$ .

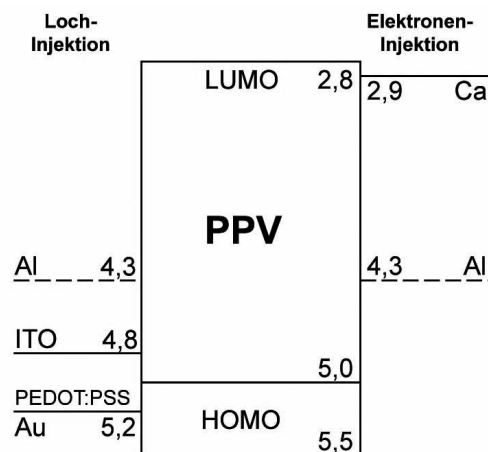
(schwarz) ist bei ungefähr 590 nm ebenfalls ein breites Maximum mit einer Halbwertsbreite von 60 nm zu erkennen. Da die Emission immer niederenergetischer als die Absorption verläuft (Stokes-Shift), ist die Emssion der PPV-Derivate im Vergleich zur Fundamentalabsorption zu längeren Wellenlängen rotverschoben.

Die energetische Lage von HOMO und LUMO wurde vom Hersteller des  $OC_1C_{10}$  (Covion) mit 5,0 eV und 2,8 eV angegeben [40]. Cyclovoltammetrie-Messungen an  $OC_3C_8$ - und  $OC_8C_8$ -PPV lieferten für das niedrigste unbesetzte Molekülorbital den selben Wert, für das höchste besetzte jedoch eine energetisch gesehen noch niedrigere Lage bei 5,5 eV.<sup>2</sup> Da sich die Absorptionsspektren der drei Materialien nicht unterscheiden, ist in Realität ebenfalls von identischen HOMO-/LUMO-Lagen auszugehen. Die gemessenen und überlieferten Werte sind in Abbildung 3.3 zusammen mit den Austrittsarbeiten der verwendeten Elektrodenmaterialien aufgezeigt. Auf die verschiedenen Elektrodenmaterialien wird in den folgenden Absätzen eingegangen.



**Abbildung 3.2:** Elektrolumineszenz (schwarz) und Absorption (grau) von  $OC_8C_8$ -PPV.

<sup>2</sup> Die Cyclovoltammetrie-Messungen sowie die Synthese der PPV-Derivate  $OC_3C_8$  und  $OC_8C_8$  wurden von Nicole Vilbrandt am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU Darmstadt, unter der Leitung von Prof. Matthias Rehahn durchgeführt.



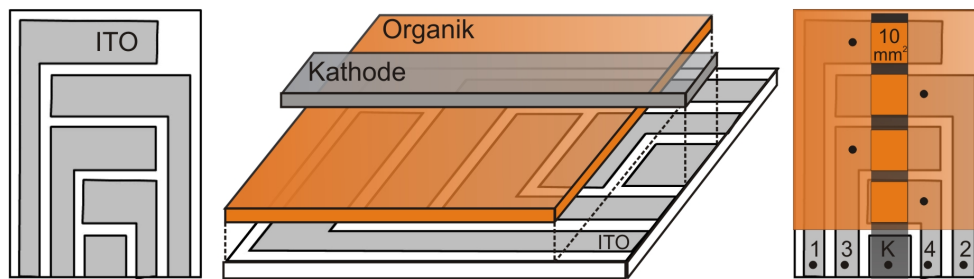
**Abbildung 3.3:** Energetische Lage von HOMO und LUMO der PPV-Derivate und die Austrittsarbeiten aller Elektrodenmaterialien, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

Als transparente Anode wird in organischen Leuchtdioden standardmäßig Zinn-dotiertes Indium-Oxid (ITO) verwendet. Die Firma PGO liefert mit ITO beschichtete Glassubstrate in einer Schichtdicke von 120 nm und einer mittleren Rauigkeit von 1 nm bis 1,2 nm. Das Dotierverhältnis  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  liegt bei 10:1. Um das Eindringen von Alkali-Metall-Ionen aus dem Glas in das ITO zu verhindern, wurde zwischen ITO und Glas eine 25 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht eingebracht. Ozonisierung erhöht die Austrittsarbeit des ITOs, welche kurz nach der Ozonbehandlung mit 4,75 eV bis 4,8 eV angenommen werden kann [20, 41].

Um die relativ raue Oberfläche des Indium-Zinn-Oxides zu glätten und die Lochinjektion durch eine noch höhere Austrittsarbeit als beim ITO zu verbessern, wird Baytron P (bzw. CLEVIOS P) der Firma H. C. Starck (AI4083) auf das ITO aufgebracht. Das Bauteil ist durch diese zusätzliche Zwischenschicht weniger anfällig für Defekte und lokale Durchbrüche [42]. Außerdem wird die Sauerstoffdiffusion aus dem ITO in den organischen Halbleiter hinein verringert [19]. Baytron P ist eine wässrige Dispersion von Poly(3,4-ethyldioxythiophen) dotiert mit sechs Gewichtsanteilen Poly(styrensulphonat) (PEDOT:PSS). Die Austrittsarbeit des leitfähigen Polymers liegt bei 5,2 eV [20, 43, 44] und ist somit gut an das HOMO des PPVs angepasst.

Alternativ kann Lochinjektion auch aus einer Goldschicht erfolgen. Werte für die Austrittsarbeit von Gold können mit 5,2 eV auf der selben Lage wie PEDOT:PSS angenommen werden [44].

Elektroneninjektion erfolgt aus einem Metall mit einer sehr kleinen Austrittsarbeit: Calcium liefert einen Wert von 2,8 eV bis 2,9 eV [20, 43] und ist somit gut an das LUMO des PPVs angepasst. Da Calcium ein sehr unedles Metall ist und sehr schnell oxidiert, wird es in dieser Arbeit durch eine zusätzliche Aluminium-Schicht geschützt. Als eigenständige Elektrode fungiert Aluminium in Bezug auf PPV „ladungsträgerblockierend“ (gestrichelte Linie in Abb. 3.3): mit einer Austrittsarbeit von 4,2 eV bis 4,3 eV [43, 45] sind die Barrieren für Elektronen- und Lochinjektion sehr groß. Infolgedessen findet nur geringe Ladungsträgerinjektion statt.



**Abbildung 3.4:** Schematisches Bauteillayout: L-förmige Anodenstruktur (ITO auf Glas, links) und balkenförmige Kathodenstruktur (Mitte) führen zu vier aktiven Flächen (rechts) pro Glassubstrat. Die Kontaktierung der einzelnen Bauteile erfolgt an den punktförmigen Markierungen. Die PPV-Schicht und die vier aktiven Flächen sind farbig gekennzeichnet.

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Bauteil-Layout

Um die Ausbeute der funktionstüchtigen Bauteile zu erhöhen, werden pro Glassubstrat mehrere Bauteile mit kleineren aktiven Flächen hergestellt. Hierfür wird das Indium-Zinn-Oxid photolithographisch strukturiert bzw. ein anderes Anodenmaterial im selben Layout aufgebracht, wie es in Abbildung 3.4 links zu sehen ist. Die Bereiche, bei denen sich die L-förmigen Anoden-Streifen und der später aufgebrachte Kathoden-Balken überschneiden, bilden die aktiven Flächen des Bauteils, welche bei geeigneter Schichtenfolge leuchten (orange eingefärbt). Diese vier Pixel können unabhängig voneinander angesteuert werden. Die Kontaktierung erfolgt mit Messspitzen aus Gold über das Anodenmaterial (in Abb. 3.4 durch Punkte gekennzeichnet). Je nach Substrathalter wird das Anodenmaterial direkt neben der aktiven Fläche oder am unteren Rand des Glassubstrates kontaktiert. Die Kontaktierung des Kathodenstreifens erfolgt für alle Pixel an der gleichen Stelle (mit „K“ gekennzeichnet). Ein großer Vorteil einer solchen Unterteilung ist zum einen die bessere Ausbeute: die Chance, mindestens eine aktive Fläche staubfrei zu bekommen, ist bei vier kleinen OLEDs höher als bei einer großflächigen. Außerdem ist eine sehr gute Vergleichbarkeit dieser vier Dioden gewährleistet, da sie alle die gleichen Prozessparameter erlebt haben. Da immer vier solcher Glassubstrate gemeinsam prozessiert werden, können am Ende 16 Dioden direkt miteinander verglichen werden. Die Abmessung des Glassubstrates entspricht 18 mm x 25 mm, die aktiven Bereiche erstrecken sich jeweils über eine Fläche von 10 mm<sup>2</sup>. Im Folgenden werden die einzelnen Herstellungsschritte Substrat-Reinigung, Rotationsbeschichtung und thermisches Bedampfen genauer beschrieben.

---

### 3.2.2 Substrat-Reinigung

---

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt, spielt Reinheit während der Bauteilherstellung eine entscheidende Rolle. Schon kleinste Staubpartikel auf den aktiven Flächen können die im Bereich von wenigen Hundert Nanometern liegenden dünnen Schichten kurzschließen. Um auch ohne Reinraumbedingungen Staubbefreiheit gewährleisten zu können, wird unter dem ständig gefilterten und somit staubarmen Luftstrom einer Laminar-Flowbox gearbeitet. Bevor die aktiven Schichten der OLED aufgebracht werden, wird das mit ITO beschichtete Glassubstrat durch folgende Schritte der Standardreinigung behandelt:

1. Abspülen mit deionisiertem Wasser.
2. Im Ultraschallbad kopfüber (aktive Fläche zeigt nach unten) für 15 Minuten bei 60 °C in einem alkalischen Detergenz (5 % Deconex in deionisiertem Wasser).
3. Gründliches Abspülen mit deionisiertem Wasser und Trocknen im Stickstoffstrom.
4. Im Ultraschallbad kopfüber in hochreinem Aceton bei Raumtemperatur.
5. Trocknen im Stickstoffstrom.
6. Ozonisierung für 15 Minuten im UV-Ozon-Photoreaktor (UVP100 von Ultra-Violet Products Ltd.)

Der letzte Schritt entfernt zum einen verbliebene organische Adsorbate und erhöht zum anderen die Austrittsarbeit des ITOs [41].

---

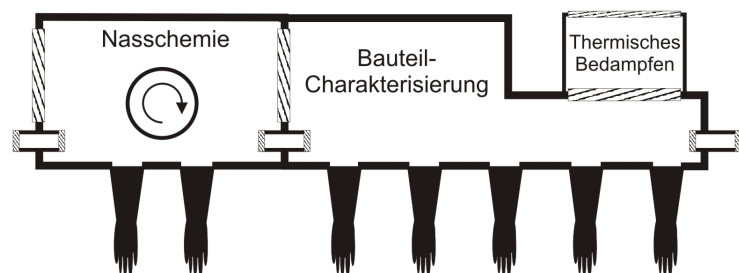
### 3.2.3 Rotationsbeschichtung

---

Da PEDOT:PSS in einer wässrigen Lösung vorliegt, muss das Aufbringen dieses Materials genau wie die vorherigen Reinigungsschritte ebenfalls außerhalb des trockenen Handschuhkastensystems stattfinden. Der Rotationsbeschichter (engl.: *spin coater*) befindet sich dafür ebenfalls unter dem staubarmen Luftstrom einer Flowbox. Die fertige Lösung wird zuerst filtriert (Polyvinylidenfluorid(PVDF)-Filter mit einer Porengröße von 0,45 µm), um eingetrocknete Partikel vom Substrat fernzuhalten. Die Erfahrung zeigt, dass Zugabe von hochreinem Isopropanol im Verhältnis Baytron P-Lösung zu Isopropanol 2:1 zu gleichmäßigeren Schichten führt. Anschließend wird die Lösung mit einer Pipette auf die Substratoberfläche aufgebracht und sofort mit einer Geschwindigkeit von 3000 U/min für 30 s abgeschleudert. Die resultierende Schichtdicke entspricht ungefähr 30 nm. Um das restliche Wasser aus der Schicht zu entfernen, wird das Substrat vor dem Einschleusen in das Handschuhkastensystem für fünf Minuten bei 110 °C auf der Heizplatte getrocknet.



**Abbildung 3.5:** Handschuhkastensystem für die Herstellung und Charakterisierung von Bauteilen aus polymeren Halbleitern. Im linken Handschuhkasten, welcher einen Rotationsbeschichter beinhaltet, wird mit Lösungsmitteln gearbeitet. In der rechten Box erfolgen das thermische Bedampfen und die anschließende elektrische und optische Bauteilcharakterisierung. Beide Handschuhkästen sind mit inertem Stickstoff gefüllt.



Alle folgenden Herstellungsschritte erfolgen unter inerter Atmosphäre im Innern eines Handschuh-Kasten-Systems (engl.: glove box), wie es in Abbildung 3.5 gezeigt ist. Im Innern herrscht eine trockene Stickstoff-Atmosphäre mit Sauerstoff- und Wassergehalt kleiner 1 ppm. In der linken Glovebox wird mit Lösungsmitteln gearbeitet, weshalb sie von der rechten Glovebox komplett isoliert betrieben wird. Durch Schleusen gelangen die Bauteile von außen nach innen und zur nächsten Glovebox.

Die PPV-Derivate sind in wasserfreiem Toluol in Konzentrationen von 8 mg/ml bzw. 25 mg/ml gelöst. Erstere Lösung wird vor der Rotationsbeschichtung mit einem Filter aus Polytetrafluorethen (PTFE, Porengröße von  $5\mu\text{m}$ ) filtriert, um eventuelle Gelanteile aus der Lösung zu entfernen. Für die hochkonzentrierte PPV-Lösung ist aufgrund der hohen Viskosität dieser Schritt nicht möglich. Die dünnflüssige Lösung wird anschließend mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U/min für 30 s auf dem Substrat verteilt, was Schichtdicken von ca. 130 nm zur Folge hat. Für die hochkonzentrierte Lösung wird die selbe Rotationsgeschwindigkeit gewählt, doch die Substrate rotieren für 600 s, um das

	Konzentration der PPV-Lösung [mg/ml]	Geschwindigkeit der Rotation [U/ min]	Dauer der Rotation [s]	Dicke der Schicht [nm]
Standard-OLEDs	8	3000	30	130
TSC-Bauteile	8	1000	30	200
TOF-Bauteile	25	3000	600	ca. 2000

**Tabelle 3.1:** Parameter der Rotationsbeschichtung: Konzentration der PPV-Lösungen, Rotationsgeschwindigkeit, Rotationsdauer und resultierende Schichtdicke. Die Bauteile sind entweder Standard-OLEDs, dienen Flugzeit-Messungen (TOF) oder Messungen der thermisch stimulierten Ströme (TSC).



---

langsamer verdampfende Lösungsmittel aus der ungefähr 2000 nm dicken Schicht vollständig zu entfernen. Bauteile mit solch dicken Schichten werden für die Flugzeitmessungen verwendet. Für die Methode der thermisch stimulierten Ströme werden 200 nm dicke Schichten hergestellt, indem die dünnflüssigere Lösung mit nur 1000 U/ min aufgeschleudert wird. Alle Parameter der verschiedenen Rotationsbeschichtungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

---

### 3.2.4 Thermisches Bedampfen

---

Alle Metall-Elektroden werden durch physikalische Gasphasenabscheidung in der experimentellen Vakuum-Beschichtungsanlage UNIVEX350G der Firma Oerlikon Leybold Vacuum hergestellt. Diese Anlage ist in das Handschuhkastensystem integriert, so dass die Bauteile die geschützte inerte Atmosphäre während des Herstellungsprozesses nicht verlassen. Bei der thermischen Bedampfung liegt das zu verdampfende Metall in Wolframquellen (Gold), Wolframspindeln (Aluminium) oder Molybdänquellen (Calcium) vor, welche durch eine angelegte Wechselspannung resistiv beheizt werden. Das Material verdampft und setzt sich an der kopfüber über der Quelle angebrachten Probe ab. Hierfür herrscht in der Prozesskammer Vakuum mit Drücken im Bereich von  $10^{-6}$  mbar, hervorgerufen durch eine Turbomolekularpumpe Turbovac TMP600C der Firma Oerlikon Leybold Vacuum. Schattenmasken zwischen Substrat und Bedampfungsquelle definieren die zu bedampfenden Flächen (zum Beispiel eine Streifenmaske für die Bedampfung der Kathode). Um gleichmäßige Abscheidung auf allen vier Glassubstraten zu gewährleisten, rotieren Substrathalter und Schattenmaske während der thermischen Bedampfung mit einer Geschwindigkeit von 5 U/ min. Ein Schwingquarz überwacht gleichzeitig die Depositionsrate und folglich die bereits bedampfte Schichtdicke. Typische Depositionsraten liegen im Bereich von  $2 \text{ \AA/s}$  bis  $5 \text{ \AA/s}$ . Die erreichten Schichtdicken der Metalle liegen zwischen 20 nm und 40 nm für halbtransparente Elektroden, sonst zwischen 50 nm und 100 nm. Wegen seiner großen Oxidationsbereitschaft wird die 20 nm dicke Calcium-Schicht im hier verwendeten Standard-Einschicht-OLED-Aufbau (ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca) durch eine darüberliegende 100 nm dicke Aluminium-Schicht vor Restsauerstoff in Vakuum oder der Stickstoff-Atmosphäre geschützt.

---

## 3.3 Allgemeine Charakterisierungsmethoden

---

Alle Bauteil-Charakterisierungen und Experimente erfolgten in inerter Atmosphäre: entweder direkt in der Glovebox oder in speziellen, hermetisch abgeriegelten, mit inertem Gas gefüllten Probenhaltern.

---

### 3.3.1 Schichtdickenmessung

---

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Schichtdickenmessung verwendet. Für harte Metallschichten und dicke organische Schichten ( $>1\mu\text{m}$ , für Flugzeitmessungen) ist die Profilometrie geeignet, welche mit einem Dektak IIA der Firma Veeco durchgeführt wurde. Hierbei tastet eine Diamantnadel unter konstanter Auflagekraft die Oberfläche der Probe mit einer konstanten Geschwindigkeit ab. Die vertikale Auslenkung der Nadel wird elektrisch erfasst und liefert das Profil der Oberfläche. Die zu vermessende Schicht wurde zuvor mit einem Skalpell bis auf das Substrat angeritzt, das Profil dieses Grabens liefert dann die Schichtdicke. Das Problem der sehr einfachen und praktischen Methode der Profilometrie liegt in der Auflagekraft der Diamantnadel. Für weiche Materialien (z. B. PPV) ist die Auflagekraft zu groß, so dass sich die Nadel beim Abtasten der Oberfläche einige Nanometer in das Material hineindrückt. Das Messergebnis ist somit verfälscht. Dieser Einfluss verliert bei hinreichend dicken Schichten jedoch an Bedeutung. Dünne PPV-Schichten (100 nm bis 200 nm) wurden deshalb mit der Methode der Ellipsometrie am Spektralellipsometer SE850 der Firma Sentech vermessen. Für diese optische Messung wurden die PPV-Schichten auf kleinen Silizium-Plättchen aufgebracht.

---

### 3.3.2 Optische Spektroskopie

---

Die Transmissions-Messungen wurden am UV/VIS/NIR-Spektrometer Lambda 900 von Perkin Elmer durchgeführt. Hierfür wurden die Schichten auf im untersuchten Wellenlängenbereich weitgehend transparentes Quarzglas aufgebracht. Um den Einfluss des Quarzglases trotzdem herausrechnen zu können, wurde die Transmission mit Hilfe einer zusätzlichen Referenzmessung an unbeschichtetem Quarzglas bestimmt. Durch das Verhältnis der transmittierten zur anfänglichen Intensität  $I/I_0$  kann über  $I/I_0 = e^{-\alpha d}$  der allgemeine Absorptionskoeffizient  $\alpha$  des Materials bestimmt werden, sofern die Schichtdicke  $d$  bekannt ist.

Die Elektrolumineszenz-Spektren wurden am Fluoreszenzspektrometer Cary Eclipse von Varian und am faseroptischen Miniaturspektrometer USB4000 von Ocean Optics in inerter Atmosphäre durchgeführt. Zur Messung absoluter Intensitäten wurde eine Ulbricht-Kugel verwendet.

---

### 3.3.3 Elektrische und optische Charakterisierung

---

Die Kennlinien wurden mit Hilfe des Halbleiter-Test-Systems HP4145A von Hewlett Packard gemessen. Die angelegte Spannung wurde dabei variiert und gleichzeitig sowohl die Stromdichte durch das Bauteil als auch der Photostrom einer direkt unterhalb des



---

leuchtenden Pixels positionierten Silizium-Photodiode gemessen. Durch Kalibrationsmessungen kann für jedes organische Material mit dem Spotphotometer CS-100 von Minolta der Photostrom direkt in die photometrische Größe der Leuchtdichte (Einheit:  $\text{cd}/\text{m}^2$ ) umgerechnet werden. Die Leuchteffizienz, der Quotient aus Stromdichte und Leuchtdichte mit der Einheit  $\text{cd}/\text{A}$ , ist somit ebenfalls eine photometrische Größe und keine Quanteneffizienz.

Zur Ermittlung von Quanteneffizienz und absolut abgestrahlter Intensität (inklusive Kantenemission) wurden die OLEDs in einer Ulbricht-Kugel vermessen.

---

### 3.4 Ermüdung

---

Die organischen Halbleiterbauelemente wurden zur Ermittlung ihrer Lebensdauer auf unterschiedliche Weisen betrieben. Um den Einfluss der Ermüdung auf verschiedene Parameter zu untersuchen, wurden die Lebensdauermessungen von Zeit zu Zeit zur Durchführung verschiedener Experimente unterbrochen. Alle Ermüdungsvorgehen fanden bei Raumtemperatur in Handschuhboxen mit inerter Stickstoff-Atmosphäre statt. Ermüdungsphänomene aufgrund von Umwelteinflüssen wurden somit nicht betrachtet.

---

#### 3.4.1 Elektrische Ermüdung

---

In vielen möglichen Anwendungen werden Leuchtdioden mit einer konstanten Stromdichte betrieben. Deshalb wurde diese Art des Betriebes auch als Standard-Ermüdung für die typischen Standard-OLEDs eingeführt. Nur in einigen Ausnahmefällen war eine Ermüdung unter konstant angelegter Spannung sinnvoller. Die experimentelle Umsetzung wird nun für beide Varianten dargelegt.

#### Konstante Stromdichte

Im speziell angefertigten Lebensdaueremessplatz können sechs kleine Glassubstrate, also 24 Dioden, gleichzeitig ermüdet und im Dauerbetrieb getestet werden. Hierzu wird mittels 24 getrennt voneinander steuerbaren Stromquellen eine konstante Stromdichte an die einzelnen Pixel angelegt. Der Verlauf der angelegten Spannung, die nötig ist, um die Stromdichte aufrecht zu erhalten, wird zeitabhängig aufgezeichnet. Dafür steuert ein Multiplexer die Schaltung zwischen den 24 Kanälen, die sequentiell gemessen werden. Gleichzeitig detektieren Silizium-Photodioden, die direkt unter den Leuchtdioden angebracht sind, den Photostrom als Maß der zeitabhängigen Leuchtdichte. Die Stromdichte fließt kontinuierlich. Messintervalle von Spannung und Photostrom sind so gewählt, dass jeder aktive Kanal zu Beginn alle 30 s gemessen wird, nach zwei Stunden nur noch alle 120 s. Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass die stärksten Ermüdungserscheinungen zu Beginn stattfinden

---

und genauer aufgelöst werden sollen. Zur besseren Vergleichbarkeit wird im Diagramm der erhaltenen Lebensdauerkurven die Lichtemission meist auf den Anfangswert normiert. Die Spannungsquelle liefert maximal eine Spannung von 50 V, was für eine Ermüdung der dicken Bauelemente nicht ausreicht. Sollen diese ebenfalls mit einer konstanten Stromdichte ermüdet werden, wird ein Mittelspannungsnetzgerät als Stromquelle verwendet und die mit der Zeit ansteigende Spannung manuell notiert. Hierdurch wird der nötige Spannungsbereich von einigen hundert Volt ermöglicht.

Eine spezielle Modifikation eines bereits bestehenden Lebensdauer-Messplatzes ermöglichte ebenfalls das gleichzeitige Messen der Photolumineszenz während des Bauteilbetriebes. UV-Dioden bestrahlten das Bauteil zusätzlich alle 60 s für 5 s. Der zusätzlich zur ständigen Elektrolumineszenz in diesen Intervallen auftretende Lumineszenz-Beitrag ist somit der Photolumineszenz zuzuschreiben.

### **Konstante Spannung**

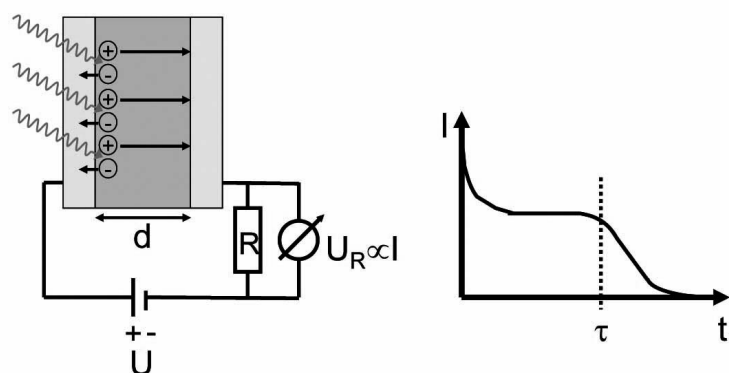
Die Ermüdung über eine konstant angelegte Spannung konnte auf zwei verschiedenen Wegen realisiert werden. Entweder wurde die Spannung über eine herkömmliche Spannungsquelle angelegt, der Strom gleichzeitig mit einem Elektrometer Keithley 6517A gemessen und von Zeit zu Zeit manuell notiert. Oder das sonst für die Kennlinienerfassung verwendete Halbleiter-Test-System HP4145A übernahm diese Aufgabe. Da die Anzahl der höchstens erfassbaren Messpunkte in diesem Gerät jedoch auf 1800 beschränkt ist und die Zeitspanne zwischen zwei Messpunkten 10 s nicht überschreiten kann, war die Ermüdung auf eine halbe Stunde beschränkt. Direkt im Anschluss wurden Kennlinien gemessen, bevor automatisch der nächste 30-minütige Ermüdungsschritt folgte.

---

#### **3.4.2 Optische Ermüdung**

---

Für die optische Ermüdung der OLEDs wurden kommerzielle anorganische LEDs mit Wellenlängen von 516 nm (grüne LED) und 572 nm (gelb-grüne LED) verwendet, welche durch die semitransparenten Kathoden der organischen Bauteile leuchteten. Die gewählten Wellenlängen liegen in der Fundamentalabsorption der drei PPV-Derivate (grüne LED) bzw. im spektralen Überlapp zwischen Emission und Absorption (gelb-grüne LED). Die optische Ermüdung erfolgte mit Intensitäten von 4,1 mW/cm<sup>2</sup> (grüne LED) bzw. 4,7 mW/cm<sup>2</sup> (gelb-grüne LED). Eine detaillierte Begründung zu gewählten Wellenlängen und Intensitäten ist dem Anhang zu entnehmen (Seite 91).



**Abbildung 3.6:** Messaufbau der Flugzeitmessungen (links) und Schema einer typischen daraus folgenden Stromtransiente (rechts).

### 3.5 Charakterisierungsmethoden zum Ladungstransport

Es existieren viele verschiedene Möglichkeiten, den Ladungstransport in organischen Halbleitern zu untersuchen. Sowohl die Flugzeitmessmethode als auch die Methode der Extrahierung von Ladungsträgern durch linear ansteigende Spannung ermitteln die Ladungsträgerbeweglichkeit im Volumen und somit vollkommen entkoppelt von Injektionsphänomenen. Die Methode der thermisch stimulierten Ströme gibt Aufschluss über die Haftstellenverteilung im Material und ist somit nur eine indirekte Charakterisierungsmethode für den Ladungstransport. Alle drei Methoden werden im Folgenden vorgestellt und erläutert.

#### 3.5.1 Flugzeitmessungen

Optische Flugzeitmessungen (TOF, von engl.: *time of flight*) sind eine verbreitete Methode zur Ermittlung der Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern [46, 47]. Diese sind hierfür zwischen zwei blockierenden Kontakten eingebettet, von denen einer zumindest halbtransparent sein sollte. Ein Laserpuls regt durch die durchsichtige Elektrode hindurch einen elektrodennahen Bereich der organischen Schicht an und generiert dort Elektron-Loch-Paare. Damit das Laserlicht nicht weit in den Halbleiter hineindringt, werden dafür Wellenlängen innerhalb der Fundamentalabsorption der Organik verwendet und eine hinreichend dicke Schicht gewählt, so dass eine Absorption von mindestens 90 % des Lichtes in höchstens 10 % der Schichtdicke sichergestellt werden kann [47]. Der schematische Aufbau der Flugzeitmessungen ist in Abbildung 3.6 links dargestellt. Je nachdem, welche Polung die angelegte Spannung besitzt, werden entweder die Elektronen oder Löcher durch die gesamte organische Schicht zur gegenüberliegenden Elektrode getrieben. Die andere, ebenfalls generierte Ladungsträgersorte wird sofort von der anliegenden, halbtransparenten Elektrode abgezogen. Das durch die organische Schicht driftende Ladungsträgerpaket erzeugt einen Verschiebungsstrom, welcher über einen Spannungsabfall an einem Messwiderstand detektiert wird. Ein typischer zeitlicher Verlauf des Verschiebungsstromes ist rechts in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Bei Messungen der

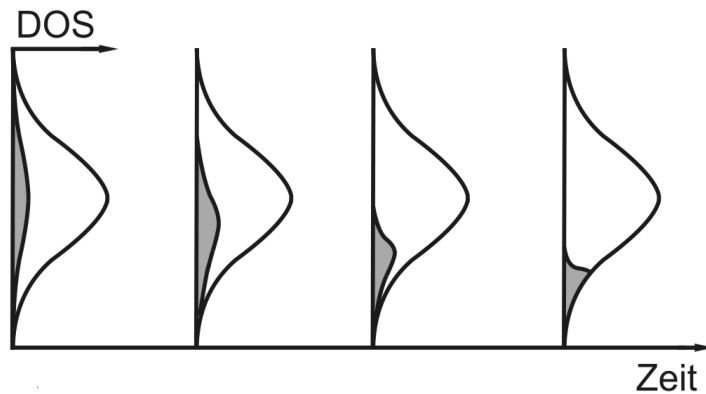
Löcherbeweglichkeit führt das sofortige Abziehen der elektrodennahen Elektronen zum anfänglichen Abfall der Transiente. Im konstanten Bereich des Verschiebungsstromes driften die Löcher mit einer konstanten Geschwindigkeit durch das Bauteil. Sobald die ersten (also schnellsten) Ladungsträger die gegenüberliegende Elektrode erreicht haben, fällt der Verschiebungsstrom ab. Dieser charakteristische Moment zur Zeit  $\tau$  liefert die „Flugzeit“ oder auch Transitzeit der Ladungsträger.

Kleinsignalverhalten liegt vor, wenn die optisch generierte Ladung zu jeder Zeit kleiner als  $C \cdot U$  ist ( $C$  ist die Bauteilkapazität und  $U$  die angelegte Spannung). Über die mittlere Driftgeschwindigkeit des Ladungsträgerpaketes  $v = d/\tau$ , über die elektrische Feldstärke  $E = U/d$  und über den Zusammenhang zwischen beiden  $v = \mu \cdot E$  ergibt sich unter Berücksichtigung der Built-In-Spannung  $U_{bi}$  für die Beweglichkeit  $\mu$  des Kleinsignalfalles folgende Formel:

$$\mu = \frac{d^2}{(U - U_{bi})\tau} \quad (3.1)$$

$\tau$  ist die ermittelte Transitzeit und  $d$  die Dicke der organischen Schicht.

In der Realität ist der Abfall der Transienten zum Zeitpunkt  $\tau$  jedoch nicht immer abrupt, oft zeigt der Verschiebungsstrom einen konturenlosen, mit der Zeit abfallenden Verlauf. Direkt nach der optischen Erzeugung der Ladungsträger sind diese zunächst innerhalb der Zustandsdichte verteilt. Ihre Relaxation ins thermische Gleichgewicht ist in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Ladungsträger, die sich in energetisch hohen Zuständen der DOS befinden, wechseln im Schnitt schneller auf ein anderes Molekül als Ladungsträger in energetisch tiefen Zuständen. Somit läuft das Ladungsträgerpaket während des Relaxationsprozesses auseinander und die mittlere Hoppingrate nimmt kontinuierlich ab [9]. Bei langsamer Relaxation wird der Transport als dispersiv bezeichnet. Die Relaxationszeit der Ladungsträger liegt dann im Bereich der Transitzeit oder sogar darüber [48, 49]. Unter Umständen ist bei dispersivem Transport eine Transitzeit für die schnellsten Ladungsträger als plötzlicher Abfall in doppellogarithmischer Darstellung erkennbar. Eine aus dieser Transitzeit berechnete Ladungsträgerbeweglichkeit stellt jedoch keinen Materialparameter dar. Wegen der Schichtdickenabhängigkeit kann sie eher als Bauteileigenschaft verstanden werden. Da die auf diese Weise ermittelte Beweglichkeit nur den Transit der schnellsten, nicht-relaxierten Ladungsträger beschreibt, stellt diese Größe allenfalls eine Obergrenze für die Ladungsträgerbeweglichkeit des Materials dar. Ein Vergleich zu Beweglichkeiten, die im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt wurden, ist nicht sinnvoll.



**Abbildung 3.7:** Schema der Ladungsträgerrelaxation innerhalb der Zustandsdichteverteilung nach Ladungsträgergeneration durch Laseranregung während eines Flugzeitexperimentes.

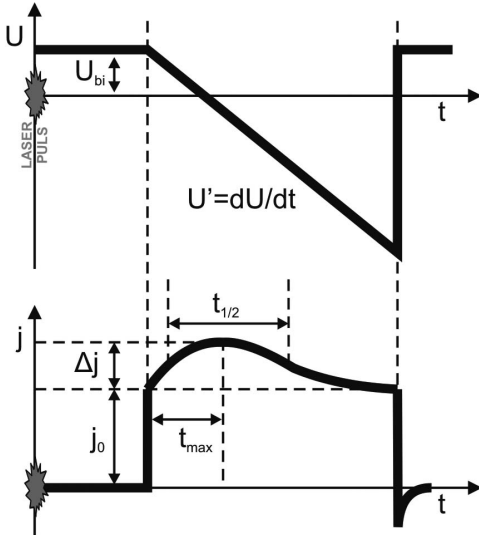
In der experimentellen Umsetzung wird für die Laser-Anregung ein Nd:YAG-Laser (Neodym dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat, LQ129) der Firma Solar Systems mit einer Pulsfrequenz von 10 Hz und einer Pulsbreite von 10 ns verwendet. Für die Anregung der PPV-Schicht wird Licht der Wellenlänge 532 nm verwendet, welches sich in der Fundamentalabsorption des Polymers befindet (siehe dazu Absorptionsspektrum in Abb. 3.2). Die Laserintensitäten werden entsprechend des Kleinsignalverhaltens so gewählt, dass die optisch generierte Ladung zu jeder Zeit kleiner als  $C \cdot U$  ist ( $C$  ist die Bauteilkapazität und  $U$  die angelegte Spannung). Die Verschiebungsströme werden mit Hilfe eines Strom-Spannungs-Verstärkers (Femto DHP-CA-100) und eines digitalen Oszilloskopes (Tektronix TDS 5052) als Mittelwert von hundert Stromtransienten aufgezeichnet, um das Rauschen zu minimieren.

Die sperrenden Kontakte, welche während des Flugzeitexperimentes die Ladungsträgerinjektion verhindern, werden in der Standard-TOF-Bauteilstruktur durch beidseitige Aluminium-Kontakte realisiert. Eine der beiden Elektroden ist wegen der geringen Schichtdicke von 20 nm semitransparent. Um der empirisch etablierten Regel zu entsprechen, dass 90 % der Anregungsintensität nach weniger als 10 % der Schichtdicke absorbiert sind, müssen PPV-Schichtdicken von mindestens 1200 nm hergestellt werden. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre.

In Kapitel 5 werden Flugzeitmessungen auch an Strukturen mit nicht-sperrenden Elektroden durchgeführt (zum Beispiel ITO, PEDOT:PSS, Calcium, Gold). Falls es die Schichtenfolge jedoch zulässt, wird in diesen Fällen durch geeignete Polung (z.B. Sperrpolung für Diodenstrukturen) während der Flugzeitmessung eine Injektion von Ladungsträgern verhindert.

### 3.5.2 Extrahierung von Ladungsträgern durch linear ansteigende Spannung

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit liefert das Extrahieren der Ladungsträger durch eine linear ansteigende Spannung (CELIV, von engl.: *Carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage*) und wurde im Jahre 2000 von Juška et al. [51]

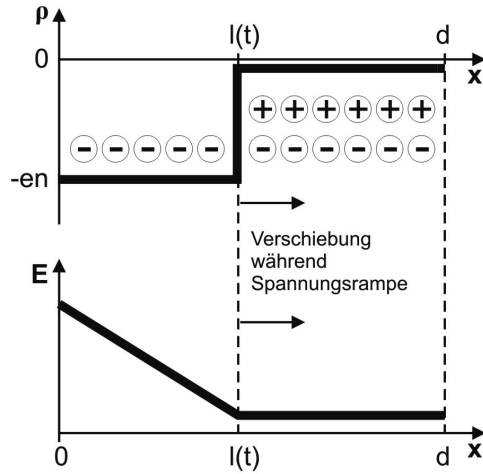


**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung der während eines CELIV-Experimentes angelegten Spannungs-Pulssequenz (oben) und typischer Verlauf der sich ergebenden Stromtransiente (unten) in Anlehnung an [50].

eingeführt. Ein Vorteil der CELIV gegenüber den Flugzeitmessungen liegt darin, dass für die CELIV keine dicken Schichten erforderlich sind und die Ladungsträgerbeweglichkeit somit am realen Bauteil gemessen werden kann. Andererseits liefert sie nur Informationen über die Ladungsträgerbeweglichkeit der schnellsten Ladungsträgersorte, welche dieses Material dominiert. In Abbildung 3.8 ist der Ablauf einer solchen Messung schematisch illustriert. Ein kurzer Laserpuls generiert homogen im gesamten Volumen der dünnen Halbleiterschicht Elektron-Loch-Paare. Eine das Built-In-Potential kompensierende Spannung an der OLED sorgt während und direkt nach der Laser-Anregung für Flachbandfall-Bedingungen in der organischen Schicht. Somit erfahren die generierten Ladungsträger möglichst kleine elektrische Felder, verbleiben deshalb im Innern der organischen Schicht und können dort rekombinieren. Nach Verstreichen einer einstellbaren Totzeit wird die Spannung am Bauteil linear in Richtung der Sperrpolung mit einer Rate  $U' = dU/dt$  für eine gewisse Zeit erhöht. Zuvor generierte Ladungsträger, die in der Totzeit zwischen Laserpuls und Spannungsanstieg nicht rekombiniert sind, werden nun durch das elektrische Feld aus dem Bauteil gezogen. Wegen der Polung in Sperrichtung werden keine zusätzlichen Ladungsträger über die Kontakte injiziert.

Das Schema einer typischen CELIV-Stromtransienten ist ebenfalls in Abbildung 3.8 (unten) gezeigt ist. Die Transiente besteht aus zwei Teilen: ohne vorherige Laser-Anregung führt die angelegte Dreiecksspannung zu einer rechteckigen Stromantwort der Höhe  $j_0$ . Dieser Ladestrom des Dioden-Plattenkondensators kann folgendermaßen beschrieben werden [51]:

$$j_0 = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = \frac{C}{A} \frac{dU}{dt} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r U'}{d} \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der Ladungsträgerdichte (oben) und des elektrischen Feldes (unten) als Funktion des Ortes  $x$  in der organischen Schicht während der Extrahierung der Löcher nach Laser-Anregung in einem CELIV-Experiment (in Anlehnung an [52]).

$A$  ist hierbei die Fläche der Kapazität (also der OLED),  $Q$  die elektrische Ladung auf den Elektroden,  $C$  die Kapazität der OLED,  $U$  die angelegte Spannung,  $U'$  die Spannungsanstiegsrate,  $d$  die Dicke der organischen Schicht und  $\epsilon_0$  bzw.  $\epsilon_r$  stellen die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bzw. die relative Permittivität der Organik dar.

Eine vorherige Laseranregung liefert zusätzlich zu diesem Dunkelstrom  $j_0$  einen Photostrom mit einem Maximalwert  $\Delta j$  zum Zeitpunkt  $t_{max}$  nach Beginn der Spannungsrampe. Dieser zusätzliche Strombeitrag ist der Extrahierung der nicht rekombinierten Ladungsträger zuzuschreiben. Der Verlauf der aus beiden Komponenten zusammengesetzten Stromtransienten  $j(t)$  wurde in [51] hergeleitet. Folgende Annahmen wurden hierfür getroffen: Zu Beginn der Spannungsrampe ist die Dichte der durch den Laserpuls generierten Elektronen ( $n_e$ ) und Löcher ( $n_h$ ) gleich ( $n_h = n_e = n$ ). Außerdem wurden die Ladungen homogen im gesamten Volumen generiert, die Ladungsträgerdichte ist somit unabhängig vom Ort  $x$  innerhalb der organischen Schicht. Weiterhin wurde ohne Verlust der Allgemeingültigkeit angenommen, dass der Ladungstransport von Löchern dominiert wird. Nach einer gewissen Zeitspanne  $t$  wurden also Löcher bereits bis zu einer Tiefe von  $0 < l(t) < d$  abgezogen. Abbildung 3.9 verdeutlicht diesen Vorgang schematisch. Die in Sperrbetrieb positiv geladene Kathode liegt an der Position  $x = 0$ , die negativ geladene Anode bei  $x = d$ . Die „Front“ der bereits abgezogenen Löcher bei  $l(t)$  bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von  $dl/dt = \mu \cdot E(l(t), t)$  durch die organische Schicht. Das elektrische Feld ist im locharmen Bereich positionsabhängig, sonst konstant.

Nach Berechnung des elektrischen Feldes über die Poisson-Gleichung und Ermittlung des Potentialabfalls über der organischen Schicht, kann folgende Gleichung für den Verlauf der Stromtransienten formuliert werden [51]:

$$j(t) = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r U'}{d} + en \left( 1 - \frac{l(t)}{d} \right) \left( \frac{\mu U' t}{d} - \frac{en \mu}{2 \epsilon_0 \epsilon_r d} l^2(t) \right) \quad (3.3)$$



Es folgten nun numerische Berechnungen der in Formel 3.3 verwendeten Extrahierungstiefe  $l(t)$ . Darauf basierend kann die Ladungsträgerbeweglichkeit der extrahierten Ladungsträger schließlich wie folgt berechnet werden [53]:

$$\mu = \frac{2d^2}{3U't_{max}^2(1 + 0,36\Delta j/j_0)} \quad (3.4)$$

Der in Abbildung 3.8 eingeführte Parameter  $t_{1/2}$  beschreibt die Halbwertsbreite des Photostrom-Maximums und liefert im Verhältnis zu  $t_{max}$  Informationen über die Dispersivität<sup>3</sup> des Ladungstransportes. Für nicht-dispersiven Transport gilt  $t_{1/2}/t_{max} = 1,2$  [54]. Je größer dieser Wert ist, also je breiter das Maximum des Photostromes ausfällt, desto dispersiver ist der Transport.

Die Anregung erfolgt im Experiment genau wie bei den Flugzeitexperimenten mit einem Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm, welche in der Fundamentalabsorption des PPVs liegt (siehe Abb. 3.2). Der Laser regt durch die transparente Anode das gesamte Volumen der PPV-Schicht an. Das Vermessen der Stromtransienten erfolgt analog zum Flugzeitexperiment (Strom-Spannungs-Verstärker, Oszilloskop, Mittelwert) bei Raumtemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre. Die linear ansteigende Spannung wird durch einen Funktionsgenerator HP33120A bereitgestellt. Durch Veränderung der Pulsfrequenz bei gleichbleibender Spannungsamplitude kann die Spannungsanstiegsrate variiert werden. Die Totzeit zwischen Laserpuls und Beginn der Spannungsrampe wurde konstant auf  $5\mu s$  eingestellt. Alle untersuchten Bauteile hatten die Standard-OLED-Struktur ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca.

---

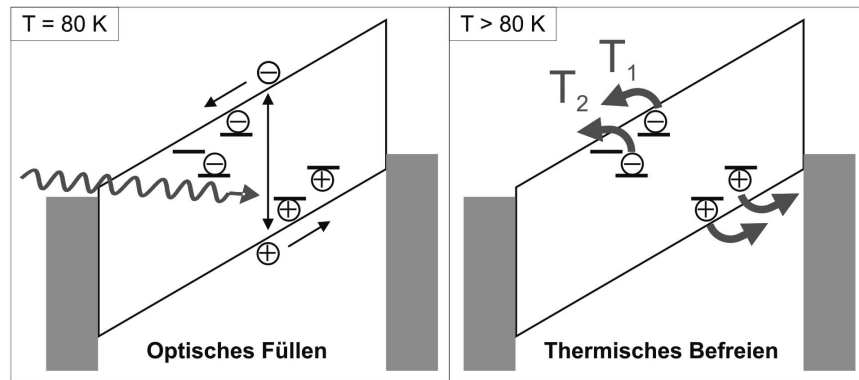
### 3.5.3 Thermisch stimulierte Ströme

---

Die Methode der thermisch stimulierten Ströme (TSC, von engl.: *thermally stimulated currents*) ermöglicht es, Informationen über die im organischen Halbleiter existierenden Haftstellen zu erhalten [55]. Haftstellen oder auch Fallen sind elektronische Zustände mit Energieniveaus zwischen HOMO und LUMO des organischen Halbleiters. Elektronenfallen sind unbesetzte Zustände unterhalb des LUMOs und Lochfallen sind besetzte Zustände oberhalb des HOMOs. Fallen sind bevorzugte energetische Zustände, in denen die Ladungsträger eine geringere Energie haben. Besetzte Fallen erzeugen eine Raumladung und verändern somit die elektrische Feldverteilung. Die Tiefe einer Haftstelle bezieht sich auf den energetischen Abstand des Fallenzustandes zum jeweiligen Transportniveau. Für flache Fallen gilt  $E_F - E_t > k_B T$ , wobei  $E_F$  die Fermienergie darstellt,  $E_t$  die Fallentiefe und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Erfüllt eine Falle hingegen die Bedingung  $E_t - E_F > k_B T$ ,

<sup>3</sup> Der Begriff der Dispersivität wurde in Abschnitt 3.5.1 in Zusammenhang mit den Flugzeitmessungen erläutert. Abbildung 3.7 zeigt den Vorgang der Relaxation und kann auf CELIV-Messungen analog übertragen werden.





**Abbildung 3.10:** Messablauf zur Methode der thermisch stimulierten Ströme: Optisches Laden der Haftstellen erfolgt bei Temperaturen von 80 K im Kontaktfall oder unter Sperrpolarung (links). Anschließend werden durch Aufheizen mit konstanter Heizrate die Ladungsträger thermisch aus den Fallen befreit (rechts).

so ist sie eine Haftstelle tiefer Natur. Um trotzdem weiterhin am Ladungstransport teilzunehmen, muss der Ladungsträger mit Hilfe (thermischer) Energie aus der Falle befreit werden. Im zeitlichen Mittel ist ein solcher Ladungsträger jedoch weniger beweglich. Haftstellen können zum Beispiel durch Verunreinigungen oder strukturelle Defekte entstehen. Abbildung 3.10 verdeutlicht den Messablauf der TSC-Experimente. Bei einer Temperatur von 80 K werden gleichmäßig im gesamten Volumen der organischen Schicht durch optische Bestrahlung Ladungen generiert (links), die im elektrischen (Sperr-)Feld getrennt werden und die Fallenzustände besetzen. Aufgrund der niedrigen Temperatur reicht die thermische Energie für eine Befreiung nicht aus, die Ladungsträger bleiben gefangen. Erst durch die nachfolgende Temperaturerhöhung mit einer linearen Heizrate (rechts) werden die Ladungsträger nach und nach aus ihren Fallen befreit – flache Fallen werden bereits bei niedrigen Temperaturen geleert, tiefe Fallen erst bei höheren. Zurück im Transportniveau, driften die Ladungsträger im elektrischen Feld und werden als thermisch stimulierter Strom detektiert. Im Fall der optischen Anregung kann in diesem Strom nicht zwischen Befreiung aus Elektronen- und Lochfallen unterschieden werden, da zu Beginn beide Ladungsträgersorten gleichermaßen generiert wurden. Unterscheidungsmöglichkeit kann jedoch durch selektives elektrisches Laden bei einer geeigneten Bauteilstruktur gewährleistet werden, soll aber im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht weiter betrachtet werden.

Beim linearen Aufheizen einer Probe mit diskretem, unipolarem Fallenniveau der Tiefe  $\Delta E$ , existieren folgende konkurrierende Prozesse: Befreiung der Ladungsträger, ihr Wiedereinfang und die Rekombination mit einem entgegengesetzt geladenen Ladungsträger. Ratengleichungen für diese Prozesse führen zu einer mathematischen Beschreibung des thermisch stimulierten Stromes: eine Differentialgleichung erster Ordnung beschreibt den

Fall bei vernachlässigbar geringem Wiedereinfang („Kinetik erster Ordnung“); eine Differentialgleichung zweiter Ordnung erhält man für den Fall, dass der Wiedereinfang schnell erfolgt und somit nicht vernachlässigbar ist („Kinetik zweiter Ordnung“). Die genauen mathematischen Ausführungen und Lösungen der Differentialgleichungen für beide Fälle sind den Werken [56–60] zu entnehmen.

Unter der Annahme  $\Delta E/k_B T \gg 1$  lassen sich beide Fälle analytisch angeben und können zur numerischen Anpassung experimentell bestimmter TSC-Kurven verwendet werden [61, 62]:

- Kinetik erster Ordnung (ohne Wiedereinfang):

$$I_{TSC}^1 = n_t e \mu \tau \nu_0 F \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta E}{k_B T} - \frac{\Delta E T^2 \cdot \exp(\Delta E/k_B T_m - \Delta E/k_B T)}{k_B T_m^2 (\Delta E/k_B + 2T_m)} \right] \quad (3.5)$$

- Kinetik zweiter Ordnung (mit Wiedereinfang):

$$I_{TSC}^2 = \frac{n_t^2 e \mu \tau \nu_0 F \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)}{\left[ 1 + \frac{\Delta E T^2 \cdot \exp(\Delta E/k_B T_m - \Delta E/k_B T)}{k_B T_m^2 (\Delta E/k_B + 4T_m)} \right]^2} \quad (3.6)$$

Hierbei sind  $n_t$  die Dichte der ursprünglich gefüllten Fallen,  $\mu$  die Beweglichkeit,  $\tau$  die Lebensdauer der Ladungsträger im Transportniveau,  $\nu_0$  die Sprungfrequenz der gefangenen Ladungsträger,  $F$  die äußere elektrische Feldstärke und  $T_m$  die Temperatur des Maximums der entsprechenden TSC-Bande.  $\Delta E$  bezeichnet die Tiefe der monoenergetischen, diskreten Falle und kann durch Anpassung der Gleichungen 3.5 bzw. 3.6 an die Messdaten ermittelt werden.

Die Anpassung ist nur im Fall eines energetisch diskreten Fallenniveaus möglich. Bei Überlagerung verschieden tiefer diskreter Fallen oder bei energetischer Fallenverteilung versagt die Methode. Hier sollten die zeitaufwendigeren fraktionierten TSC-Messungen durchgeführt werden [55].

In der experimentellen Umsetzung wurde die elektrisch kontaktierte Probe in einen Durchflusskryostaten (Oxford Optistat CF) eingesetzt. Dafür waren die Bauteile beim Einbau ungefähr fünf Minuten der Umgebungsluft ausgesetzt. Infolgedessen wurde an Bauteilstrukturen ohne Calcium gemessen: ITO/PPV(200 nm)/Al oder mit einer zusätzlichen PEDOT:PSS-Zwischenschicht ITO/PEDOT:PSS/PPV(200 nm)/Al. Die dickere PPV-Schicht dient dabei dem Erhalt eines stabileren TSC-Signals: ein größeres Volumen beinhaltet absolut mehr Fallenzustände. Das Bauteil wurde in inerter Helium-Atmosphäre im Dunkeln

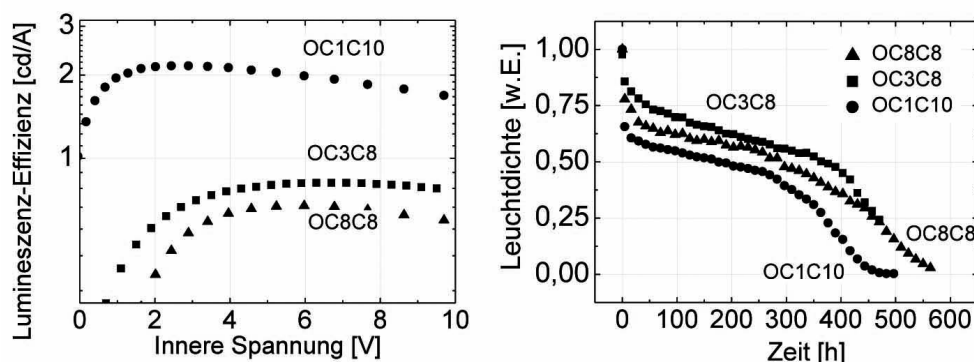
---

auf 80 K abgekühlt und dann für fünf Minuten mit einer 150 W-Xenon-Lampe und einem Monochromator (Oriel) mit einer Ausgangs-Wellenlänge von 400 nm durch die transparente Anode hindurch bestrahlt. Während dieses optischen Füllvorganges der Fallen wurde mit einem Elektrometer (Keithley 6517A) eine kleine Spannung in Sperrrichtung angelegt ( $-0,3\text{ V}$ ), um die Ladungsträger im elektrischen Feld zu trennen. Nach einer fünfminütigen Wartezeit bei 80 K erfolgte das Aufheizen der Probe mit einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$ , welche durch zwei separate Heizelemente und zwei Temperaturregler gesteuert wurde. Während der gesamten Messung wurde durch das Elektrometer die kleine Sperrspannung als Auslesespannung an das Bauteil angelegt und gleichzeitig die beim Aufheizen thermisch befreiten Ladungsträger als thermisch stimulierter Strom detektiert.

## 4 Lebensdauererniedrigung aufgrund von Defekten im PPV:

### Der Halogenvinyl-Defekt

OLEDs aus verschiedenen PPV-Derivaten mit unterschiedlichen Seitenketten zeigen unterschiedliches Bauteilverhalten. Abbildung 4.1 verdeutlicht dies anhand der drei in dieser Arbeit verwendeten PPV-Derivate  $\text{OC}_8\text{C}_8$ ,  $\text{OC}_3\text{C}_8$  und  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$  (chemische Strukturen und Erläuterungen siehe Abschnitt 3.1). Lumineszenz-Effizienz (links) und Lebensdauer (rechts) der aus diesen drei Materialien aufgebauten OLEDs verlaufen bei gleichen Herstellungs- und Betriebsparametern unterschiedlich. Für den Schichtaufbau ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca und den elektrischen Betrieb unter konstanter Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  zeigen die  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ -basierten OLEDs mit einem Maximalwert von  $2,2 \text{ cd/A}$  die höchste Effizienz, demgegenüber mit  $t_{1/2} < 200$  Stunden die kürzeste Lebensdauer. Die auf  $\text{OC}_3\text{C}_8$  basierten OLEDs „leben“ dafür fast doppelt so lange.

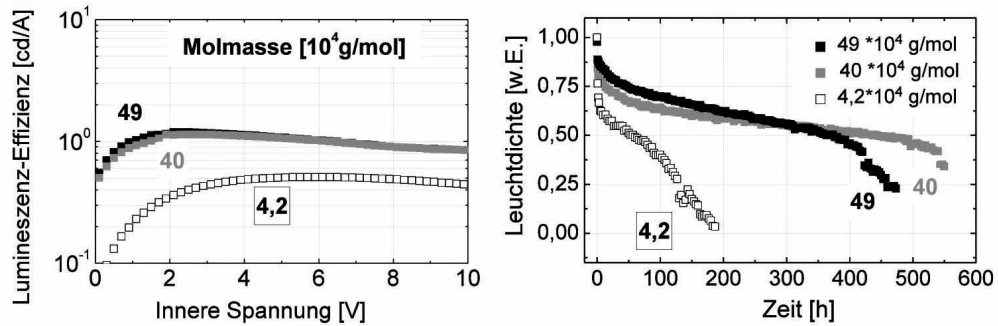


**Abbildung 4.1:** Mittlere Lumineszenz-Effizienzen (links) und mittlere Lebensdauer-Kurven (rechts) von OLEDs aus unterschiedlichen PPV-Derivaten (Dreiecke:  $\text{OC}_8\text{C}_8$ , Quadrate:  $\text{OC}_3\text{C}_8$ , Kreise:  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ ). Alle Strukturen sind ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca, die Ermüdung erfolgte unter konstanter Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Die verschiedenen PPV-Derivate unterscheiden sich deutlich in Effizienz und Langlebigkeit.

Auch innerhalb ein und desselben Materials kann zum Beispiel die Variation der Molmasse zu einem unterschiedlichen Bauteilverhalten führen, wie in Abbildung 4.2 anhand von  $\text{OC}_3\text{C}_8$ -OLEDs gezeigt ist. Längere Polymerketten wirken sich bei ansonst gleich bleibenden Eigenschaften (z.B. Defektgehalt) positiv auf Effizienz und Lebensdauer aus.

Eine Untersuchung von strukturellen Defekten und deren Einfluss auf die Bauteilparameter muss deshalb an denselben Materialien mit denselben Eigenschaften durchgeführt werden, so dass lediglich ein unterschiedlicher Defektgehalt vorliegt.

In diesem Kapitel wird der Einfluss eines ganz speziellen Defektes auf die Bauteileigenschaften untersucht, der Halogenvinyl-Defekt. Hierzu wurden ausschließlich  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV-



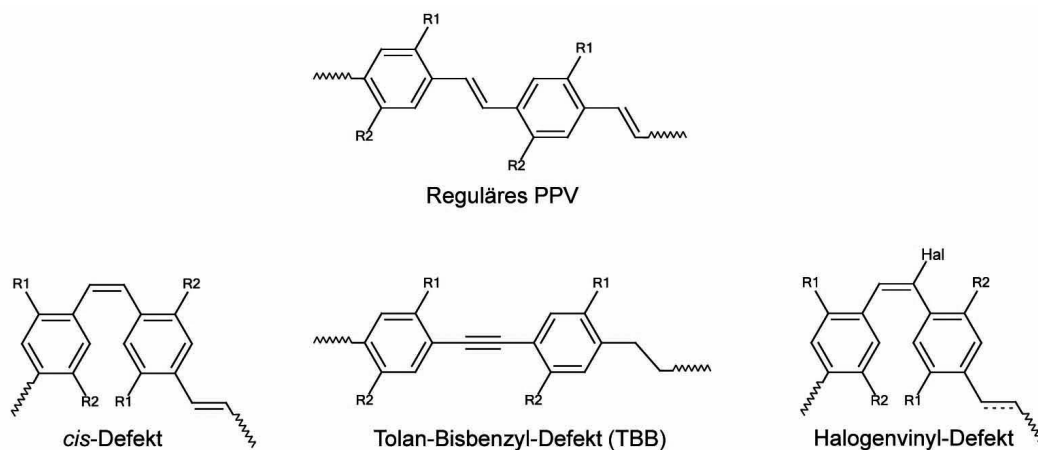
**Abbildung 4.2:** Einfluss der Molmasse auf mittlere Lumineszenz-Effizienzen (links) und mittlere Lebensdauern (rechts) in OLEDs mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub>-PPV(130 nm)/Ca. Der elektrische Betrieb erfolgte unter konstanter Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup>. OLEDs aus längerkettigem PPV (schwarz gefüllt:  $4,89 \times 10^5$  g/mol, grau gefüllt:  $3,97 \times 10^5$  g/mol) erzielen deutlich bessere Effizienzen und Lebensdauern als OLEDs aus kurzkettigen PPVs (offene Symbole:  $4,17 \times 10^4$  g/mol).

basierte Bauteile hergestellt. Da die Bildungsmechanismen des Defektes bekannt sind und nur Materialien aus der gleichen Synthese-Charge miteinander verglichen wurden, unterscheiden sich diese Materialien einzig im Defektgehalt dieses speziellen Defektes. Alle anderen Materialparameter (z.B. Molmasse) sind identisch.

Bevor auf die Bildung des Halogenvinyl-Defektes während der Gilch-Synthese eingegangen wird, werden die bisher bekannten Untersuchungen zu Defekten im PPV vorgestellt und diskutiert. Dies motiviert die weitere Auseinandersetzung mit dem Halogenvinyl-Defekt. Es folgen zahlreiche Untersuchungen verschiedener Bauteilkonfigurationen, um schließlich die Schädigung der OLEDs durch den Halogenvinyldefekt zu erklären.

#### 4.1 Historie zum Thema PPV-Defekte

Die chemische Struktur des Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV) ist in Abbildung 4.3 (oben) neben den Strukturen der wichtigsten und am häufigsten vertretenen Defekte aufgezeigt. Der bekannteste und am besten untersuchte Defekt im nach der Gilch-Route synthetisierten PPV ist der Tolan-Bisbenzyl(TBB)-Defekt, der in der Mitte (unten) abgebildet ist. Bei ihm sind in zwei aufeinanderfolgenden Wiederholeinheiten die Benzylgruppen nicht wie üblich über konjugierte Doppelbindungen miteinander verknüpft: nach einer Wiederholeinheit mit einer Dreifachbindung (Tolan-Gruppe) folgt eine Verbindung der Benzylgruppen über Einfachbindungen (Bisbenzyl-Gruppe), die Konjugation im Molekül ist somit gestört. Der TBB-Defekt wurde von Becker et al. [63] im Jahre 1999 ausführlich untersucht und charakterisiert. In dem von Becker et al. synthetisierten OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV lagen 3 % bis 4 % aller Wiederholeinheiten in Form eines TBB-Defektes vor. Somit waren in jeder 25. bis 34. Wiederholeinheit die Benzylgruppen über Einfach- oder Dreifachbindungen miteinander



**Abbildung 4.3:** Chemische Strukturen des regulären PPVs und möglicher Defektstrukturen, die während der Gilch-Synthese entstehen können. Ob im Halogenvinyldefekt in der Wiederholeinheit direkt nachfolgend auf die Einheit mit dem nicht eliminierten Halogen eine Einfach- oder Doppelbindung vorliegt, hängt von der vorherigen Bildung dieses Defektes ab, die auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen kann.

verknüpft. Die beiden anderen möglichen Defekte, der *cis*- und der Halogenvinyl-Defekt, wurden in ihren Experimenten nicht detektiert und somit mit einem Vorkommen kleiner als ein Prozent eingestuft. Der TBB-Defekt hingegen wurde als sehr einflussreich im Bezug auf Bauteileffizienz und Lebensdauer vermutet. Diese Annahme bestätigte die selbe Gruppe bereits ein Jahr später [64]. PPVs mit unterschiedlichen Seitengruppen wurden synthetisiert, also unterschiedliche PPV-Derivate. Die Anzahl der TBB-Defekte konnte durch eine geeignete Wahl der Seitengruppen reduziert werden. Die Bauteile aus diesen unterschiedlichen PPV-Derivaten zeigten auch Unterschiede in Effizienz und Lebensdauer. Es wurde argumentiert, dass die Verringerung des TBB-Defekt-Gehaltes um einen Faktor zwei (von 6 % auf 2,5 %) reduziert wurde, was zu 30-mal längeren Lebensdauern führte. Auch die Quanteneffizienzen wurden für die OLEDs aus Materialien mit niedrigerem TBB-Gehalt verbessert. Bei diesem Vergleich handelt es sich jedoch um einen Vergleich zwischen OLEDs aus unterschiedlichen PPV-Derivaten. Diese PPV-Derivate unterscheiden sich zwar in der TBB-Defekt-Konzentration, aber beinhalten außerdem vollkommen unterschiedliche Seitenketten. Wie jedoch aus dem vorangegangenen Abschnitt ersichtlich ist, zeigen verschiedene PPV-Derivate allein wegen ihrer unterschiedlichen Seitenketten abweichende Eigenschaften. Unterschiede in Messergebnissen können somit nicht alleine durch einen anderen Defektgehalt begründet werden.

In den Jahren 2001 und 2002 veröffentlichten Johansson et al. Untersuchungen zu strukturellen Defekten, die während der Gilch-Polymerisation entstehen können [65, 66]. Wie auch in den Veröffentlichungen von Becker et al. [63, 64] fanden sie einen Zusammenhang zwischen der Wahl der Seitengruppen und dem TBB-Gehalt: Seitenketten mit elek-

---

tronenschiebender Funktion vermindern die Bildung des TBB-Defektes. Außerdem spielt die Reaktionstemperatur bei der Polymerisation eine entscheidende Rolle: Eine niedrigere Temperatur führt zu Produkten mit niedrigeren Defektkonzentrationen. Um für Untersuchungszwecke die Temperaturspanne zwischen  $-78^{\circ}\text{C}$  und  $144^{\circ}\text{C}$  abdecken zu können, wurden unterschiedliche Lösungsmittel verwendet. Die resultierenden, vier Stunden lang synthetisierten PPVs entsprachen zwar dem identischen PPV-Derivat mit den gleichen elektronenschiebenden Seitenketten, aber die unterschiedlichen molaren Massen stellen wiederum die Vergleichbarkeit in Frage (siehe ebenfalls vorheriger Abschnitt). Nach Johansson et al. [65, 66] bestätigten Messungen an organischen Leuchtdioden aus diesem PPV-Derivat mit unterschiedlichem TBB-Gehalt (und unterschiedlichen Molmassen) jedoch ebenfalls den Zusammenhang zwischen Effizienz, Lebensdauer und TBB-Defektgehalt. Je weniger TBB-Defekte vorliegen, desto effizienter und länger leuchten die Bauteile.

Johansson et al. fanden außerdem rückständiges Brom in einer Konzentration von 3 % in ihren Materialien. Bei niedrigen Polymerisationstemperaturen blieben entlang der Polymerkette eine größere Anzahl von gesättigten Strukturen übrig, die nicht vollständig dehydrobromiert wurden. Johansson et al. zufolge behindert dieses rückständige Brom den Transport der angeregten Zustände, was sich in einer niedrigeren Quanteneffizienz niederschlägt. Niedrige Synthesetemperaturen sind förderlich für einen niedrigen TBB-Gehalt, wirken aber der Dehydrobromierung und somit einem niedrigen Gehalt an rückständigem Brom entgegen. Deshalb entfernten Johansson et al. das Brom nicht über eine veränderte Temperatur, sondern über eine vermehrte Zugabe der Base, welche die Dehydrobromierung fördert.

Im Jahre 2003 wiederholten Roex et al. [67] die Messungen von Becker et al. an  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ -PPV und fanden neben einem höheren TBB-Defekt-Gehalt (11,2 % anstatt 4 %) ebenfalls nichteliminierte Gruppen (1,8 %) und den Chlorvinyl-Defekt (1,4 %, siehe „Halogenvinyl-Defekt“ in Abb. 4.3). In letzterem Defekt bleibt an der konjugierten Doppelbindung zwischen den Benzylgruppen im Polymerrückgrat ein Halogenatom angelagert. Roex et al. zufolge entspricht der Konzentrationsunterschied zwischen der häufiger auftretenden Bisbenzyl-Gruppe (Einfachbindungen zwischen Benzylgruppen: 5,6 %) und der Tolangruppe (Dreifachbindung: 4,2 %) genau der Häufigkeit des Chlorvinyl-Defektes (1,4 %), bei dem die Eliminierung zur Dreifachbindung nicht vollständig abgelaufen ist. Dass Becker et al. keinerlei Halogenrückstände detektiert hatten, lag nach Einschätzung von Roex et al. an einem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis während der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR). Aber auch für Roex et al. blieb der TBB-Defekt der bedeutendste Defekt im Gilch-PPV.

Auch in den folgenden Jahren war es ein großes Ziel, den TBB-Gehalt der PPVs zu minimieren. Viele Gruppen charakterisierten in ihren Arbeiten das PPV über den Gehalt an TBB [68–70].



---

Der Mechanismus der Gilch-Polymerisation wurde jedoch erst im vergangenen Jahrzehnt nach und nach vollständig aufgeklärt und verstanden [71–75].

In den Arbeiten von Becker et al. [63] lag der TBB-Defekt höchstens in einer Konzentration von 4% vor. Die Konjugationslänge wurde durch diesen Defekt somit maximal jede 25. Wiederholeinheit gestört. Da sich in Polymeren die Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen sowieso nur über wenige Wiederholeinheiten [6] erstreckt, ist es nicht ersichtlich, warum der TBB-Defekt einen starken Einfluss auf Effizienz und Lebensdauer der OLEDs haben sollte.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass Halogenvinyl-Defekt und TBB-Defekt während der Gilch-Synthese sehr ähnlich gebildet werden. Der Halogenvinyl-Defekt richtet jedoch im Bauteil bereits in sehr geringer Konzentration größeren Schaden für Effizienz und Langzeitstabilität der OLEDs an. Somit ist er trotz seines geringen Vorkommens der entscheidendere Defekt der beiden.

---

## 4.2 Gilch-Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl) und Bildung möglicher Defekte<sup>5</sup>

---

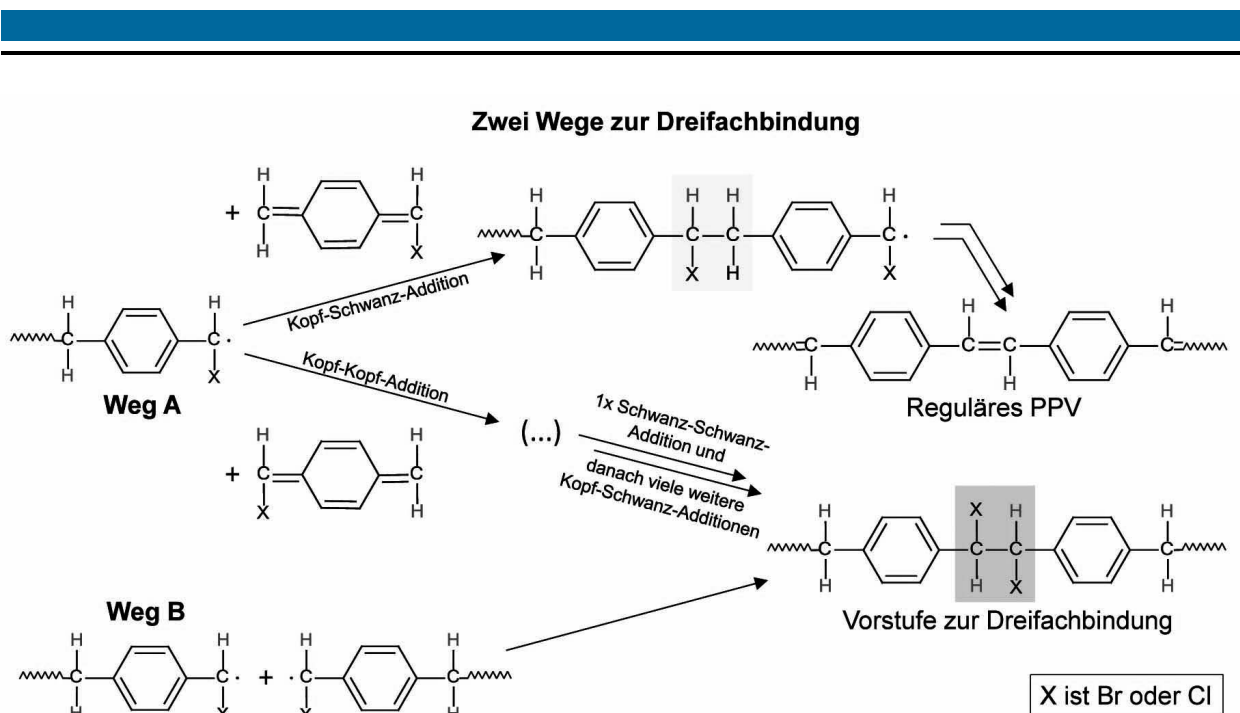
Der Übersichtlichkeit wegen soll hier nicht die gesamte Gilch-Synthese erläutert werden, sondern lediglich die für die Bildung der Defekte wichtigen Einzelschritte. Ein detaillierter Ablauf ist den Werken [74] und [75] zu entnehmen.

Nach heutigem Stand der Wissenschaft ist die Gilch-Polymerisation hin zum PPV eine radikalische Polymerisation. Das Monomer, ein Chinodimethan, welches in beiden in Abbildung 4.4 gezeigten Additionsschritten von Weg A zu sehen ist, enthält ein für die Reaktion unverzichtbares Halogenatom („X“ ist in unserem Fall Brom). Die Anlagerung an das zuvor gebildete Radikal, welches ebenfalls ein Halogen in der Endgruppe enthält, kann über die stärker bevorzugte Kopf-Schwanz-Addition erfolgen, bei der das neu gebildete Radikal aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der elektronegativen Halogene effizienter stabilisiert wird. Dieser obere Zweig in Weg A (Abb. 4.4) führt nach mehrmaliger Wiederholung dieser Kopf-Schwanz-Addition zum regulären PPV. Im Zwischenschritt befindet sich (hellgrau hinterlegt) zwischen zwei Phenylgruppen nun immer ein Halogenatom, welches in der folgenden Dehydrohalogenierung hin zur konjugierten Doppelbindung ganz problemlos eliminiert wird.

Von Zeit zu Zeit kann es in der Anlagerung des Monomers in Weg A jedoch auch zu einer einmaligen Kopf-Kopf-Addition führen, die das dadurch neu entstandene Radikal weniger gut stabilisiert. Dieser Kopf-Kopf-Addition folgt in der Regel eine direkte Schwanz-

---

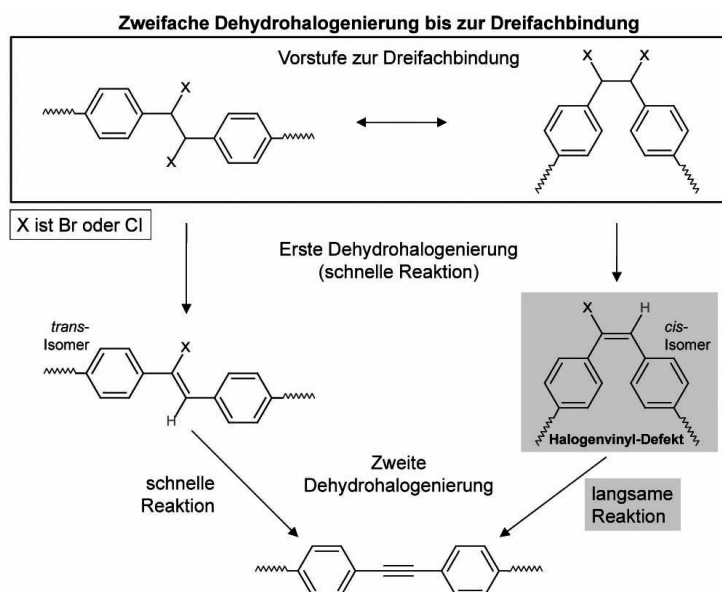
<sup>5</sup> Die Erkenntnisse in diesem Abschnitt beruhen ausschließlich auf den Arbeiten der Gruppe von Prof. Matthias Rehahn, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU Darmstadt, und wurden nur zum besseren Verständnis dieses Kapitels mit in die Arbeit aufgenommen. Der Arbeitsgruppe von Prof. Rehahn habe ich ebenfalls die Polymerisation und Bereitstellung der PPV-Derivate OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> und OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub> zu verdanken.



**Abbildung 4.4:** Reaktionsweg der Gilch-Synthese zum regulären PPV und Reaktionswege der beiden möglichen Routen, die während der Gilch-Synthese des PPVs zu Defektstrukturen mit Dreifachbindungen führen. Weg A führt zum TBB-Defekt, bei dem auf die Dreifachbindung in der nächsten angelagerten Gruppe direkt eine Einfachbindung folgt. Im Produkt aus Weg B kann die Dreifachbindung auch isoliert von der Einfachbindung vorliegen.

Schwanz-Addition, welche die effizientere Stabilisierung des Radikals wieder herbeiführt und im TBB-Defekt mündet. Dunkelgrau hinterlegt sieht man nun das Ergebnis der „verkehrten“ Anlagerung des Chinodimethans, das Brückenglied  $-\text{CHX}-\text{CHX}-$  mit zwei Halogenatomen zwischen zwei Phenylgruppen. Der nachfolgende Eliminierungsschritt muss somit doppelt ablaufen, damit das Brom vollständig entfernt wird. Das Ergebnis ist entweder eine Dreifachbindung oder der Halogenvinyldefekt, wie noch gezeigt werden wird. Zu dieser „Vorstufe zur Dreifachbindung“ gelangt aber ebenfalls Weg B durch eine mögliche Abbruchreaktion der radikalischen Gilch-Polymerisation, indem zwei bestehende Radikale miteinander rekombinieren. Dadurch entsteht ebenfalls das dunkelgrau hinterlegte Brückenglied  $-\text{CHX}-\text{CHX}-$ . Im Fall B liegt aber kein TBB-Defekt vor. Hier kann die nach doppelter Dehydrohalogenierung entstandene Tolangruppe (Dreifachbindung) isoliert von einer Bisbenzylgruppe (Einfachbindungen) vorliegen.

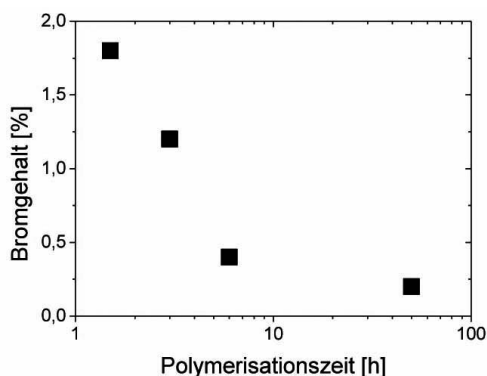
Die in Abbildung 4.4 gezeigten Wege A (unten) und B führen beide zu einer Tolangruppe. Der weitere Weg dort hin ist in Abbildung 4.5 veranschaulicht. In der doppelten Dehydrohalogenierung des Brückengliedes  $-\text{CHX}-\text{CHX}-$  liegt jedoch unter Umständen ein zusätzliches Problem, welches zum Halogenvinyldefekt führen kann.



**Abbildung 4.5:** Auf dem Weg zur Defektstruktur mit einer Dreifachbindung im PPV müssen während der Gilch-Synthese zwei Halogen-Eliminierungsschritte (Dehydrohalogenierungen) hintereinander ablaufen. Die erste erfolgt in einer schnellen Reaktion. Je nachdem, ob sich daraus das *trans*- oder *cis*-Isomer gebildet hat, ist der nachfolgende zweite Dehydrohalogenierungsschritt ein schnell oder langsam ablaufender Reaktionsschritt. Wird der Reaktion nicht genügend Zeit gegeben, verbleibt das PPV in diesem *cis*-Isomer-Zwischenschritt, dem Halogenvinyl-Defekt.

Durch die freie Drehbarkeit um die Einfachbindungen können die beiden in Abb. 4.5 oben gezeigten verschiedenen Konformationen der „Vorstufe zur Dreifachbindung“ direkt ineinander überführt werden. Der folgende erste Eliminierungsschritt, die Dehydrohalogenierung, ist nicht komplett *trans*-selektiv und kann deshalb sowohl zum *trans*- als auch zum *cis*-Isomer führen. Für beide Fälle ist diese erste Dehydrohalogenierung eine sehr schnell ablaufende Reaktion. Die beiden Isomere sind jedoch aufgrund der starren Eigenschaften der Doppelbindung (keine freie Drehbarkeit) nicht mehr ineinander überführbar. Problematisch ist nun die zweite Dehydrohalogenierung des *cis*-Isomeres, welche aus kinetischen Gesichtspunkten gehemmt wird. Während die zweite Dehydrohalogenierung das *trans*-Isomer sofort in die Tolangruppe verwandelt hat, verbleibt das *cis*-Isomer in seinem nicht vollständig eliminierten Zustand. Ein Halogenatom verbleibt im Polymerrückgrat. Das *cis*-Isomer entspricht dem Halogenvinyl-Defekt.

Der Halogenvinyl-Defekt bleibt also bestehen, falls dem System nicht genügend Zeit für die zweite Dehydrohalogenierung gegeben wird. Zusätzliches Erhitzen kann diesen Schritt beschleunigen. Außerdem sollte gewährleistet sein, dass während der Synthese genügend Base vorhanden ist, welche die Eliminierungsschritte initiiert. Nun ist ersichtlich, dass TBB-Gehalt und Halogenvinyl-Defekt sehr eng miteinander verknüpft sind. Sobald die maximale Anzahl an Tolangruppen feststeht (nach wenigen Minuten der Synthese), beeinflussen sich TBB- und Halogenvinyl-Defekt gegenseitig: je weniger Halogenvinyl-Defekte übrig bleiben, desto mehr Tolangruppen werden gebildet. Dass die durch Erreichen der vollständigen zweiten Dehydrohalogenierung entstandenen zusätzlichen Tolangruppen jedoch einen viel kleineren Einfluss auf die Bauteileigenschaften haben als der Halogenvinyl-Defekt, zeigen die Untersuchungen in den nächsten Abschnitten.



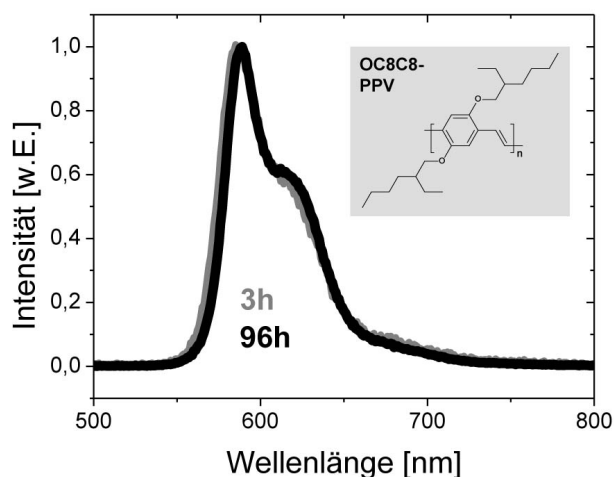
**Abbildung 4.6:** Abhängigkeit des Bromgehaltes im Endprodukt der Gilch-Synthese von der Dauer der Polymerisation. Bei längeren Zeiten kann der zweite Dehydrohalogenierungs-Schritt vollständig ablaufen, was zu einer erniedrigten Bromkonzentration führt. Der Bromgehalt gibt an, wie viele der Wiederholeinheiten den Bromvinyl-Defekt beinhalten.

Für die Synthese des hier verwendeten OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPVs (chemische Formel siehe Einschub in Abb. 4.7) mit unterschiedlichen Defektkonzentrationen an Halogenvinyl-Gruppen wurden Proben des Polymers zu unterschiedlichen Zeiten aus demselben Reaktionskolben entnommen. Somit wurde die weitere Reaktion (und weitere Dehydrohalogenierung) unterbunden. Die Zeitspanne erstreckte sich zwischen 1,5 und 96 Stunden der Synthese und deckt somit den typischen Zeitbereich für die Gilch-Polymerisation ab bzw. erweitert diesen [63, 76]. Dass sich die Molmassen bereits nach ungefähr 15 Minuten der Synthese nicht mehr verändern, zeigten Schwalm et al. [74]. Alle nach unterschiedlichen Zeiten entnommenen Materialien verfügen somit über gleiche Kettenlängen und unterscheiden sich lediglich im Grad der Vervollständigung des zweiten Dehydrohalogenierungs-Schrittes.

### 4.3 Einfluss der optimierten Dehydrohalogenierung auf die Bauteileigenschaften

Die Optimierung der Gilch-Synthese besteht also darin, der zweiten Dehydrohalogenierung genügend Zeit einzuräumen. Dass das Syntheseprodukt nach längeren Polymerisationszeiten wirklich weniger Brom enthält, zeigt Abbildung 4.6. Der Gehalt an rückständigem Brom wurde anhand der Methoden Ionenchromatographie und Elementaranalyse ermittelt. Das nach eineinhalb Stunden aus dem Reaktionskolben entnommene Material weist in 1,8% seiner Wiederholeinheiten den Bromvinyl-Defekt auf. Jede 55. Einheit beinhaltet somit ein nicht-eliminiertes Brom-Atom. Nach 50 Stunden Synthese ist der Bromgehalt auf 0,2% abgefallen. Nur noch jede 500. Wiederholeinheit besteht aus dem Halogenvinyl-Defekt. Der Defektgehalt konnte folglich um fast eine ganze Größenordnung minimiert werden.

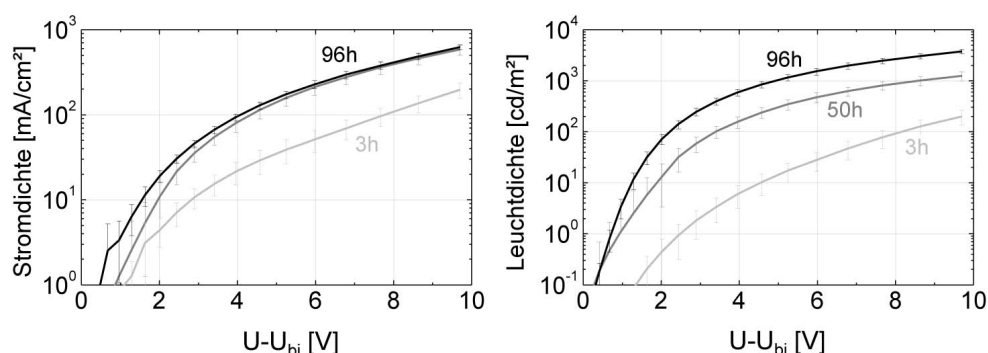
Aus OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV mit Syntheszeiten von 3h, 6h, 50h und 96h wurden schließlich Einschicht-OLEDs mit einer PPV-Schichtdicke von 130nm hergestellt. ITO/PEDOT:PSS und Calcium fungierten als Elektroden. Im Folgenden werden die Eigenschaften dieser OLEDs diskutiert.



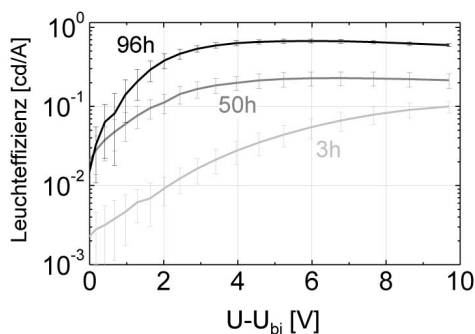
**Abbildung 4.7:** Elektrolumineszenz-Spektren von OLEDs aus 3h und 96h lang synthetisiertem OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV. Die Bauteilstruktur ist ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(130 nm)/Ca. Der Einschub zeigt noch einmal die chemische Struktur des OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>.

#### 4.3.1 Bauteileffizienz

Die Elektrolumineszenz-Spektren von OLEDs aus den beiden Materialien mit zwei unterschiedlichen Halogenvinyl-Defektkonzentrationen (3h und 96h Synthese) sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Ein breites Maximum um  $\lambda = 590$  nm ist erkennbar, ähnlich wie in anderen PPV-Derivaten mit ähnlichen Seitenketten (MEH-PPV und OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub> [3, 76, 77]). Das emittierte Licht erscheint orange und kann über die Farbkoordinaten der internationalen Beleuchtungskommission (CIE-Farbkoordinaten, von franz.: *Commission internationale de l'éclairage*)  $x = 0,57$  und  $y = 0,43$  charakterisiert werden (berechnet für einen 2°-Normalbeobachter). Sowohl die Farbkoordinaten als auch die Charakteristik der Spektren ändern sich nicht mit der veränderten Synthesedauer und sind somit unabhängig vom Bromvinyl-Defekt. Durch den Bromvinyldefekt wird die effektive  $\pi$ -Konjugation entlang des Polymerrückgrats demnach nicht nachhaltig gestört.



**Abbildung 4.8:** Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristika der OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-basierten OLEDs aus unterschiedlich lang synthetisierten Materialien. Die Bauteilstrukturen sind ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(130 nm)/Ca.



**Abbildung 4.9:** Leuchteffizienz bei verschiedenen inneren Spannungen für OLEDs aus unterschiedlich lang synthetisiertem  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV. Das 3h lang synthetisierte Material verfügt über einen größeren Bromgehalt als die 50h und 96h lang synthetisierten PPVs. Die Bauteilstruktur entspricht ITO/PEDOT:PSS/ $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV(130 nm)/Ca.

Die Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristiken der  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -basierten OLEDs sind für verschiedene Polymerisationszeiten in Abbildung 4.8 abhängig von der über den organischen Halbleiter abfallenden inneren Spannung gezeigt. Dafür wurde die außen angelegte Spannung um die Built-In-Spannung korrigiert, die sich über die Differenz der Austrittsarbeiten der Elektroden mit 5,2 eV für PEDOT:PSS und 2,9 eV für Calcium zu  $U_{bi} = 2,3$  eV abschätzen lässt [20, 43]. Die erreichte Stromdichte (links) steigt für längere Synthesedauern bei gleicher Spannung an und erreicht bis zu drei Mal höhere Werte für die OLEDs aus dem 96h lang polymerisierten Material im Vergleich zum 3h lang synthetisierten. Dieselbe Tendenz ist noch ausgeprägter in der Leuchtdichte-Spannungs-Charakteristik (rechts) zu beobachten: eine längere Synthesedauer der Gilch-Polymerisation, das heißt eine geringere Anzahl von Halogendefekten, führt zu einer sehr viel stärkeren Luminanz der daraus hergestellten OLEDs. Ein Unterschied von bis zu zwei Größenordnungen kann zwischen dreistündiger und 96-stündiger Synthese verzeichnet werden. Die Luminanz steigt bei gleicher Erniedrigung des Halogengehaltes stärker an als die Stromdichte, was einer Erhöhung der Effizienz gleichkommt. Wie in Abbildung 4.9 zu sehen ist, steigt auch die Leuchteffizienz mit steigender Synthesedauer an. Die Effizienz ist für das 96h lang synthetisierte Material gegenüber dem 3h lang polymerisierten bis um eine Größenordnung verbessert.

Die generell eher niedrigen Effizienzen, auch in den defektärmeren  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -OLEDs, können über den unausgebalancierten Ladungstransport im  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV zwischen Elektronen und Löchern erklärt werden, was in Abschnitt 4.3.3 näher erläutert wird. Sogar für die längste Synthesedauer von 96 Stunden, also für den geringsten Defektgehalt, leuchten die OLEDs erst bei einer externen Spannung von 4,5 V (innere Spannung: 2,3 V). Leuchtdichte und Effizienz betragen dabei  $100 \text{ cd/m}^2$  und  $0,4 \text{ cd/A}$  (siehe Abbildungen 4.8 und 4.9). Im Vergleich dazu liefert das gut untersuchte  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$  in einem vergleichbaren Schichtaufbau dieselbe Leuchtdichte bereits bei einer externen Spannung von 2,7 V mit einer deutlich besseren Leuchteffizienz von  $2,1 \text{ cd/A}$  [76]. Die externe Quanteneffizienz



---

des in dieser Arbeit untersuchten, defektarmen OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV beträgt in der Schichtenfolge ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca gerade einmal 0,9 %.

Wie bereits erwähnt und in Abbildung 4.7 verdeutlicht, findet bei Verlängerung der Synthesezeit keine Veränderung der Farbe der Lichtemission statt. Die geringere Leuchtdichte durch einen erhöhten Bromgehalt kann somit nicht über eine veränderte Energie der emittierten Photonen erklärt werden, sondern über eine verringerte Photonenzahl. Eine geringere Anzahl an Photonen geht ebenfalls mit der für den höheren Defektgehalt verringerten Stromdichte einher, begründet aber noch nicht die Reduzierung der Luminanz-Effizienz. Es gibt jedoch Nachweise, dass Halogene im PPV als aktive Lumineszenzlöcher wirken, was die Verringerung der Lumineszenz-Effizienz bei höheren Bromvinyl-Defektkonzentrationen erklärt [78].

---

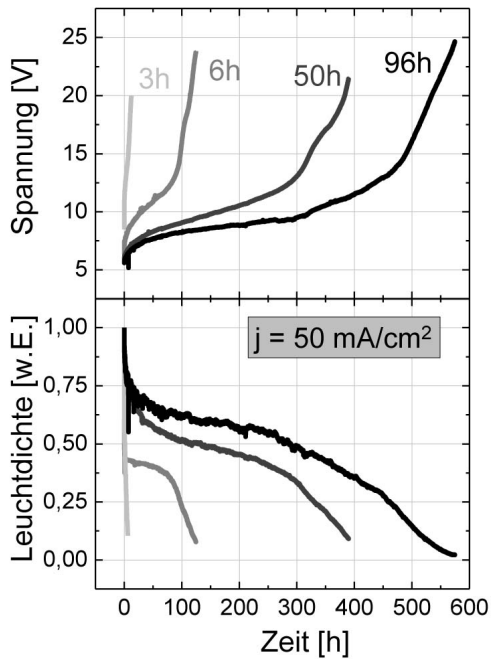
#### 4.3.2 Lebensdauer

---

Abbildung 4.10 veranschaulicht die Lebensdauerermessungen bei einer konstanten Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> für die OLEDs aus unterschiedlich lang synthetisiertem OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV. Das in Abschnitt 2.3 besprochene typische Verhalten für den elektrischen Betrieb unter einer konstanten Stromdichte ist qualitativ erkennbar [23–27]. Die Spannung, die benötigt wird, um den Fluss der konstanten Stromdichte aufrecht zu erhalten, steigt mit der Zeit. Demgegenüber nimmt die Leuchtdichte ab. Beide Effekte sind für längere Syntheszeiten abgeschwächt. Die Zeitspanne, bis die Luminanz unter Dauerbetrieb fast vollständig verschwunden ist, liegt bei einer Synthesedauer von 6h bereits bei über 100 Stunden. Betrachtet man jedoch die Zeitspanne  $t_{1/2}$ , bei welcher die Luminanz auf die Hälfte des anfänglichen Wertes abgefallen ist, so ist für die beiden kürzesten Syntheszeiten kein Unterschied erkennbar. Grund hierfür ist der sehr schnelle anfängliche Abfall der Leuchtdichte. Dieser kann für eine weitere Erhöhung der Synthesedauer auf 50h deutlich abgeschwächt werden. Der Schritt von 6h zu 50h Syntheszeit zeigt die deutlichste Stabilisierung der OLED. Die Lebensdauer  $t_{1/2}$  ist im Mittel von wenigen Stunden auf über 100 Stunden angestiegen. Durch weitere Erhöhung der Polymerisationszeit hin zu 96h und somit einer weiteren Verringerung des Halogenvinyl-Defektes konnte  $t_{1/2}$  im Mittel auf ungefähr 300 Stunden erhöht werden.

Verglichen mit einer Lebensdauer-Ermittlung bei gleicher Stromdichte, ist die Ermittlung bei gleicher anfänglicher Helligkeit für OLED-Anwendungen von größerer Relevanz. Die anfänglichen Leuchtdichten bei konstanter Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> entsprachen bei den OLEDs aus 3h und 96h lang synthetisiertem Material ungefähr 35 cd/m<sup>2</sup> und 270 cd/m<sup>2</sup>. Um während des Betriebes gleiche anfängliche Luminanz hervorzurufen, müsste die OLED mit dem kürzer synthetisierten OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> bei größeren Stromdichten betrieben

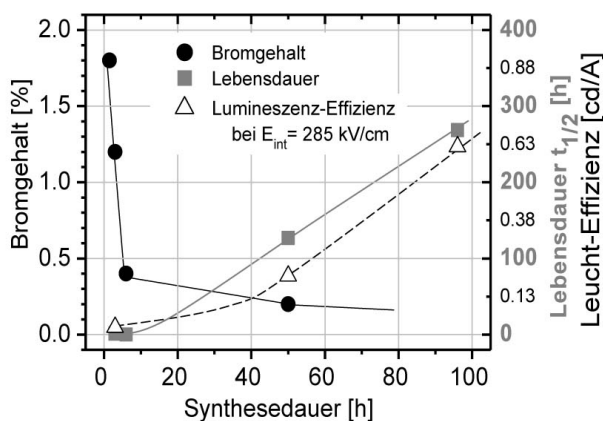




**Abbildung 4.10:** Lebensdauerermessungen bei konstanter Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  für OLEDs aus unterschiedlich lang synthetisiertem  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  in der Bauteilstruktur  $\text{ITO/PEDOT:PSS/OC}_8\text{C}_8\text{-PPV(130 nm)/Ca}$ . Eine höhere Synthesedauer korreliert mit einem niedrigeren Gehalt an Halogenvinyl-Defekten. Oben: Resultierende mittlere Spannung über der Zeit. Unten: Mittlere Leuchtdichte über der Zeit. Die Leuchtdichte ist auf ihren jeweiligen Anfangswert normiert.

werden. Dies hat jedoch eine noch schnellere Ermüdung zur Folge. Die Unterschiede in den mittleren Lebensdauern sind somit noch ausgeprägter zwischen OLEDs aus defektarmem und defektreichem PPV für den Fall des elektrischen Betriebes mit gleicher anfänglicher Leuchtdichte.

Die in diesem und im vorherigen Abschnitt erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 zusammengefasst. Gezeigt sind sowohl der Einfluss der Synthesedauer der Gilch-Polymerisation auf den Bromgehalt von  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  als auch der Einfluss auf Leuchteffizienz und Lebensdauer von organischen Leuchtdioden aus diesen unterschiedlich lang synthetisierten Materialien. Eine längere Synthesedauer wirkt sich durchweg positiv auf diese Bauteileigenschaften aus und verdeutlicht die Signifikanz der unvollständigen Dehydrohalogenierung. Sogar sehr kleine Defektkonzentrationen, bei denen nur Bruchteile eines Prozentes der Wiederholeinheiten betroffen sind, haben bereits einen großen Einfluss auf Effizienz und Lebensdauer der organischen Leuchtdioden aus diesen Materialien.



**Abbildung 4.11:** Zusammenfassung der Ergebnisse: Einfluss der Synthesedauer der Gilch-Polymerisation auf den Bromgehalt von  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  und auf die Bauteileigenschaften Leuchteffizienz und Lebensdauer. Die OLEDs wurden aus unterschiedlich lang synthetisierten Materialien hergestellt.

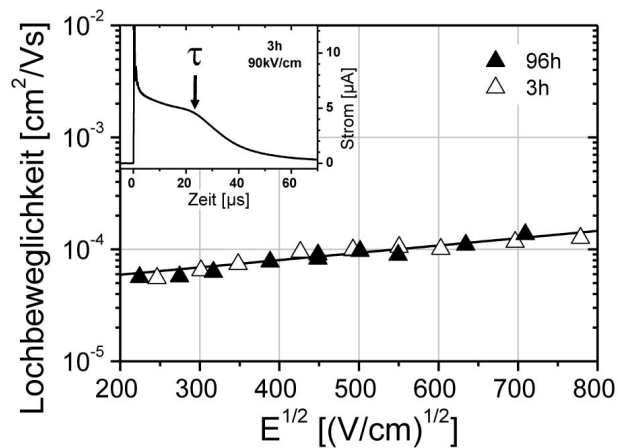
---

### 4.3.3 Ladungstransport

---

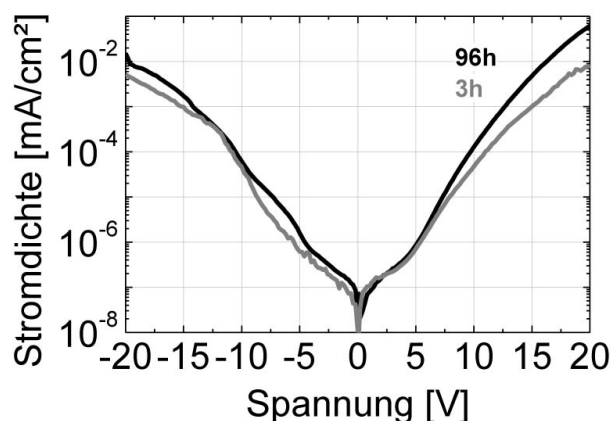
Um den Einfluss des Halogendefektes auf den Ladungstransport einschätzen zu können, wurden die Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu$  für die beiden am kürzesten und längsten polymerisierten Materialien (3h und 96h) mit Hilfe der optischen Flugzeitmessmethode untersucht. Details zur Flugzeitmessmethode sind Abschnitt 3.5.1 zu entnehmen. Der in diesen Messungen verwendete Schichtaufbau entsprach dem Standardaufbau der TOF-Methode mit beidseitigen Aluminium-Elektroden und PPV-Schichtdicken zwischen  $1\mu\text{m}$  und  $2\mu\text{m}$ . Eine für das Flugzeitexperiment typische Lochstromtransiente ist im Einschub von Abbildung 4.12 gezeigt. Ein abrupter, wohl definierter Abfall in der Stromtransienten markiert die Transitzeit  $\tau$  der durchlaufenden Ladungsträger und lässt Dispersivität nur geringfügig erkennen. Die Lochbeweglichkeit wurde aus der Transitzeit mit Hilfe von Formel 3.1 als eine Funktion der elektrischen Feldstärke  $E$  berechnet und ist in Abbildung 4.12 für die 3h und 96h lang synthetisierten PPVs aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die Lochbeweglichkeiten durch die unterschiedlichen Bromkonzentrationen in den beiden Bauteilen nicht beeinflusst werden. Eine Anpassung von Gleichung 2.1 an die Messdaten liefert für beide Defektkonzentrationen die gleichen Parameter Nullfeldbeweglichkeit  $\mu^* = 4,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und Feldfaktor  $\gamma = 1,5 \times 10^{-3} (\text{cm/V})^{1/2}$ . Diese Nullfeldbeweglichkeit ist ungefähr zwei Größenordnungen höher als veröffentlichte Nullfeldbeweglichkeiten üblicher PPV-Derivate. Werte für  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ - und MEH-PPV sind  $\mu^* = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $\mu^* = 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [79, 80]. Diese hohe Lochbeweglichkeit in  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV kann den symmetrischen Seitenketten zugeschrieben werden, welche zu einem kleineren Grad an sowohl räumlicher als auch energetischer Unordnung führen [81]. Die Lochbeweglichkeiten von PPV-Derivaten mit unsymmetrischen Seitenketten ( $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ - und MEH-PPV) sind durchweg niedriger [12]. Außerdem führt eine verringerte energetische Unordnung, wie sie im symmetrischen  $\text{OC}_8\text{C}_8$  vorliegt, zu bevorzugter Exzitonen-Diffusion, wodurch die Diffusionslänge der Exzitonen vergrößert wird [81]. Da der unausgeglichene Ladungsträgertransport im PPV dazu führt, dass Rekombinations- und Emissionszone nahe an der Kathode liegen [82], führt diese Erweiterung der Exzitonen-Diffusion zu erhöhtem nichtstrahlenden Zerfall der Exzitonen an der Kathode [81]. Dies reduziert die Lichtausbeute [83] und erklärt ebenfalls die eher geringen Lumineszenz-Effizienzen im  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV (siehe Abschnitt 4.3.1).

Im Prinzip lassen sich mit der Flugzeitmessmethode sowohl Elektronen- als auch Löcherbeweglichkeiten ermitteln [47]. Da aber der Elektronentransport im PPV über den Einfang der Elektronen durch tiefe Fallen gesteuert wird, ist die Ermittlung der Elektronenbeweglichkeit im PPV mit Hilfe der Flugzeitmessung erschwert [84–86]. Um trotzdem Informationen über den Einfluss des Bromdefektes auf den Elektronentransport zu erhalten, wurde die Strom-Spannungs-Charakteristik von elektronendominierten Bauteilen unter-



**Abbildung 4.12:** Lochbeweglichkeiten  $\mu$  in Abhängigkeit der Wurzel der elektrischen Feldstärke  $E$  für  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV. Die beiden unterschiedlichen Synthesenzeiten sind 3h (offene Symbole) und 96h (geschlossene Symbole). Im Einschub ist eine für das Flugzeitexperiment typische Lochstromtransiente gezeigt.

sucht [85]. Hierfür wurde die PPV-Schicht zwischen zwei Calcium-Elektroden eingebettet, welche Elektroneninjektion ermöglichen und die Injektion von Löchern in das PPV verhindern. Der im Bauteilbetrieb resultierende Strom ist somit nur den Elektronen zuzuschreiben und in Abbildung 4.13 für beide Polungsrichtungen über der angelegten Spannung gezeigt. Da beide Elektroden aus Calcium bestehen, fällt keine Built-In-Spannung über die 200 nm dicke Schicht ab. Das Bauteil zeigt somit keinen gleichrichtenden Charakter. In positiver Spannungsrichtung (entspricht Elektroneninjektion aus der oberen Calcium-Elektrode) zeigen die auf dem 96h lang synthetisierten Material basierten Bauteile für betragsmäßig hohe Spannungen eine um fast eine Größenordnung höhere Stromdichte als Bauteile aus dem kurz synthetisierten PPV. Zu beachten ist jedoch, dass diese Bauteile keine vollständig symmetrische Charakteristik aufweisen, obwohl beide Elektroden aus gleichem Material hergestellt wurden. Für negative Spannungen (entspricht Elektroneninjektion aus der unteren Calcium-Elektrode) ist der Unterschied in der Stromdichte zwischen den beiden Synthesedauern nicht deutlich. Dieses Problem ist in der Herstellungsweise der Bauteile begründet. Das Lösungsmittel des PPVs kann während der Rotationsbeschichtung sofort mit der unteren Calcium-Elektrode reagieren und verändert somit die Injektionseigenschaften an diesem unteren Kontakt. Da aber hauptsächlich die Elektro-



**Abbildung 4.13:** Strom-Spannungs-Charakteristik elektronendominierter Bauteile aus Materialien mit kurzer und langer Syntheszeit. Die 200 nm dicke  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV-Schichten sind beidseitig zwischen Calcium-Elektroden eingebettet.

---

neninjektion aus dem unteren Kontakt gestört ist (negative Polung), kann den Ergebnissen aus der positiven Spannungsrichtung durchaus Beachtung geschenkt werden. Der Elektronentransport scheint demnach durch den Bromvinyl-Defekt gehemmt.

Die erreichten Stromdichten fallen im elektronendominierten Bauteil generell sehr viel niedriger aus als in bipolaren OLEDs (siehe zum Vergleich Abbildungen 4.8 links und 4.13). Für ähnliche elektrische Felder  $E = U^*/d$ , wobei  $U^*$  der inneren Spannung entspricht, ist die Stromdichte in positiver Polung des elektronendominierten Bauteils um bis zu fünf Größenordnungen reduziert, verglichen mit der Flusspolung der OLEDs. Unter der Annahme, dass Calcium einen guten elektroneninjizierenden Kontakt mit OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV bildet (keine Injektionslimitierung), kann eine wesentlich kleinere Elektronenbeweglichkeit, verglichen mit den Lochbeweglichkeiten, als Erklärung für die niedrigen Stromdichten in elektronendominierten Bauteilen angenommen werden. Dass der Elektronentransport im PPV durch den Einfang der Elektronen durch tiefe Fallen gehemmt ist, ist aus der Literatur bekannt [84–86].

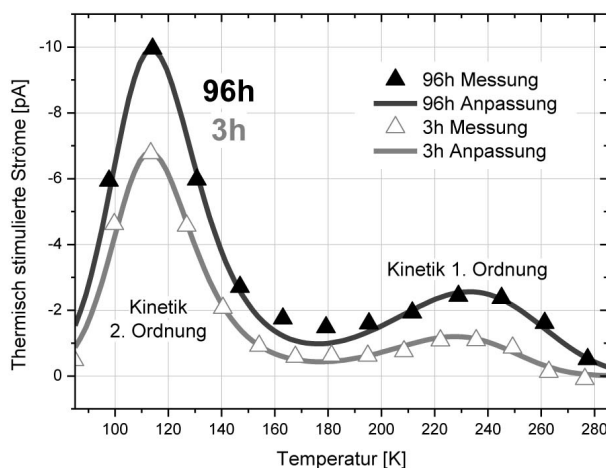
---

#### 4.3.4 Fallenverteilung

---

Im vorhergehenden Abschnitt wurde eine Veränderung des Elektronentransportes als mögliche Erklärung für veränderte Bauteileigenschaften durch den Halogenvinyl-Defekt in Betracht gezogen. Ein denkbarer Grund für eine solche Veränderung des Elektronentransportes ist die Bildung von Elektronenfallen. Deshalb wurde mit Hilfe der Methode der thermisch stimulierten Ströme (TSC, siehe Abschnitt 4.3.4) die Haftstellenverteilung sowohl der defektarmen als auch der defektreichen PPVs untersucht. Die Symbole in Abbildung 4.14 verdeutlichen TSC-Spektren des kurz (offene Dreiecke) und lang (gefüllte Dreiecke) synthetisierten OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPVs, die in einem Schichtaufbau ITO/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> (200 nm)/Al ermittelt wurden. Das Füllen der Haftstellen erfolgte optisch mit einer Wellenlänge von 400 nm und bei einer Temperatur von 80 K. Danach wurden die Proben mit einer Rate von 10 K/min aufgeheizt. Während des gesamten Experimentes wurde eine kleine Sperrspannung von –0,3 V an die Bauteile angelegt.

Die Fläche unterhalb des thermisch stimulierten Stroms gibt Aufschluss über die Menge der während der Messung aus den Haftstellen thermisch befreiten Ladungsträger. Somit impliziert die größere Fläche unterhalb der TSC-Kurve des defektärmeren PPVs, dass in diesem Material mehr Ladungen in Haftstellen gefangen waren. Andererseits gilt es zu beachten, dass die aufgenommenen TSC-Spektren nicht die Gesamtzahl aller Fallen repräsentieren. Zum einen sind sehr tiefe Fallen nicht sichtbar, die erst bei Temperaturen oberhalb von 300 K thermisch befreit werden. Für höhere Temperaturen ist der Messaufbau nicht ausgelegt. Zum anderen müssen während des optischen Füllens nicht alle existierenden Fallen mit Ladungsträgern besetzt werden. Um gezieltere Aussagen treffen zu können, werden



**Abbildung 4.14:** Thermisch stimulierte Ströme von Bauteilen der Struktur ITO/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(200 nm)/Al mit lang (geschlossene Dreiecke, schwarz) und kurz (offene Dreiecke, grau) synthetisiertem PPV. Die Fallen wurden bei einer Temperatur von 80 K und einer Wellenlänge von 400 nm bei einer angelegten Spannung von  $-0,3\text{ V}$  optisch geladen. Nach einer Wartezeit von fünf Minuten erfolgte das Aufheizen mit einer Rate von  $10\text{ K/min}$  und der gleichen Spannung. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Anpassungen an die durch Symbole angedeuteten Messdaten.

die Spektren deshalb genauer analysiert.

Zu erkennen sind in beiden Kurven jeweils zwei Maxima bei 112 K und 230 K. Die Maxima bei niedrigeren Temperaturen lassen sich mit der Anpassungsgleichung der Kinetik zweiter Ordnung (Formel 3.6) nachbilden. Die Anpassung an die Maxima bei höheren Temperaturen erfolgte mit Formel 3.5 für Kinetik erster Ordnung. Die Überlagerung beider Anpassungskurven ist in Abbildung 4.14 für lang (schwarz) und kurz (grau) synthetisiertes PPV anhand der durchgezogenen Linien gezeigt und liefert sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten (Dreiecks-Symbole).

Bei der Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel ist es nicht möglich, das Befüllen der Haftstellen bei Temperaturen niedriger als 80 K durchzuführen. TSC-Signale für Temperaturen unterhalb 100 K sind somit noch stark von dieser „Ladetemperatur“ abhängig [40]. Es können unterhalb des Messbereiches noch weitere, flachere Haftstellen existieren. Da die Tieftemperatur-TSC-Maxima in den gezeigten Messungen jedoch bei 112 K liegen, können sie als von der Ladetemperatur unabhängig angenommen werden [40]. Der schlussendliche Beweis für diese Annahme muss jedoch noch erbracht werden.

Sowohl die Tieftemperatur- als auch die Hochtemperatur-Maxima ließen sich erfolgreich mit Hilfe der TSC-Gleichungen anpassen (Formeln 3.5 und 3.6). Die Annahme, dass energetisch diskrete Fallenniveaus vorliegen, ist somit vor allem für die Maxima bei 230 K gerechtfertigt. Für die nahe an der Ladetemperatur liegenden Maxima muss dies noch bestätigt werden. Die ermittelten Fallentiefen sind trotzdem für alle Maxima der Tabelle 4.1 zu entnehmen. Durch den höheren Defektgehalt kann in beiden Fällen eine Verschiebung der Haftstellen-Lage hin zu tieferen Fallen festgestellt werden: für die flacheren Fallen verschiebt sich die Aktivierungsenergie von 83 meV zu 90,4 meV, für die tieferen Fallen von 147,4 meV zu 172,3 meV. Da bereits nachgewiesen werden konnte, dass der Bromvinyl-



OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub> -PPV	$\Delta E_{112K}$ in meV	$\Delta E_{230K}$ in meV
96 h Synthese	$83,1 \pm 1$	$147,3 \pm 2,3$
3 h Synthese	$90,4 \pm 0,7$	$172,3 \pm 4,1$

**Tabelle 4.1:** Anhand der TSC-Spektren (siehe Abb. 4.14) und Anpassungen erster und zweiter Ordnung ermittelte Fallentiefen für kurz und lang synthetisiertes OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV.

Defekt keinen Einfluss auf den Löchertransport hat, sind diese Veränderungen auf Elektronenfallen zurückzuführen. Die These der Schädigung des Elektronentransportes durch den Halogenvinyldefekt ist somit weiterhin gefestigt.

Interessant ist jedoch, dass das Maximum bei höheren Temperaturen (um 230 K) in TSC-Messungen des selben Materials in anderer Schichtstruktur verschwindet. In einem anderen Zusammenhang sind im nächsten Kapitel in Abbildung 5.15 (S. 84) TSC-Spektren gezeigt, denen das gleiche, lang synthetisierte, defektfreie OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV zugrunde liegt (schwarze Kurve). Nur das Maximum bei niedrigen Temperaturen ist unverändert geblieben. Der einzige Unterschied liegt im Schichtaufbau, welcher mit ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(200 nm)/Al zwischen ITO und der PPV-Schicht noch eine PEDOT:PSS-Schicht aufweist. Das Messvorgehen ist sonst unverändert.

Die Haftstellen um 147,3 meV bzw. 172,3 meV sind folglich der Grenzfläche ITO/PPV zuzuschreiben. Durch eine Reaktion von ITO mit PPV während der PPV-Synthese direkt auf dem ITO-Substrat („Precursor-Route“) konnten solche flachen Fallen in einem Bereich zwischen 130 meV und 180 meV ebenfalls von anderen Gruppen nachgewiesen werden [61]. Die Entstehung von Elektronenfallen durch den Bromvinyl-Defekt ist somit wahrscheinlich, aber nicht vollständig bewiesen. Möglich wäre auch die Entstehung sehr viel tieferer Elektronenfallen, welche im TSC-Experiment erst bei einer Temperatur oberhalb 300 K thermisch befreit werden würden. Für das Erreichen dieser Temperaturen bräuchte man jedoch eine Hochtemperatur-TSC-Messanlage.

---

#### 4.4 Beeinträchtigung der Bauteileigenschaften durch den Halogenvinyl-Defekt: Möglicher Mechanismus

---

In beiden vorhergehenden Abschnitten wurden Indizien offengelegt, die eine Änderung des Elektronentransportes durch den Halogenvinyl-Defekt wahrscheinlich machen. Folgende Überlegungen führen jedoch zur Erkenntnis, dass eine solche mögliche Änderung der Elektronenbeweglichkeit durch den Bromvinyl-Defekt, wie sie aus den Charakteristiken des elektronendominierten Bauteils und den TSC-Spektren geschlossen wurde, die Strom-Charakteristik des bipolaren Bauteils gar nicht beeinflussen würde. Der mögliche Einfluss des Bromvinyl-Defektes auf den Elektronentransport kann nicht der Grund für die beobachtete niedrigere Stromdichte durch den Bromdefekt darstellen, wie im Folgenden

gezeigt wird.

Sowohl Parmenter und Ruppel [87] als auch Rosenberg und Lampert [88] beschäftigten sich ausführlich mit der Ladungsträgerinjektion in perfekte, fallenfreie Isolatoren. Für diesen Fall kann die Stromdichte mit einer modifizierten Mott-Gurney-Gleichung beschrieben werden:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu_{eff} \frac{U^2}{d^3} \quad (4.1)$$

Hierbei sind  $\epsilon_r$  die relative Permittivität,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $U$  die Spannung und  $d$  die Schichtdicke der organischen Schicht. Die in der Gleichung ebenfalls enthaltene effektive Beweglichkeit  $\mu_{eff}$  ist wiederum von den Elektronen- und Lochbeweglichkeiten abhängig und wurde ebenfalls ausführlich untersucht und berechnet [87, 88]. Es gilt

$$\mu_{eff} = \frac{4}{9} \mu_r \nu_e \nu_h \left[ \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\nu_e + \frac{3}{2}\nu_h\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\nu_e\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\nu_h\right)} \right]^2 \left[ \frac{\Gamma(\nu_e)\Gamma(\nu_h)}{\Gamma(\nu_e + \nu_h)} \right] \quad (4.2)$$

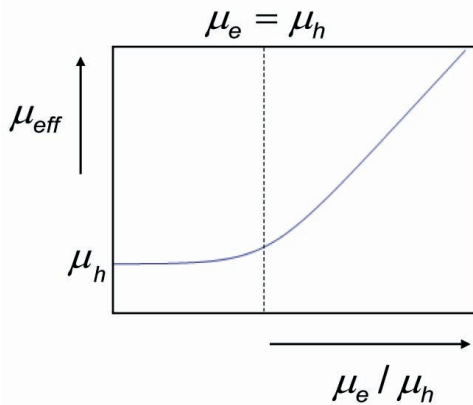
mit  $\nu_e = \mu_e/\mu_r$ ,  $\nu_h = \mu_h/\mu_r$  und  $\mu_r = \epsilon_r \epsilon_0 B/(2e)$ , wobei  $e$  die Elementarladung,  $\mu_e$  die Elektronen- und  $\mu_h$  die Lochbeweglichkeit ist.  $\Gamma(x)$  ist die Gammafunktion. Da Ladungsträgerrekombination in PPV-Derivaten vom Langevin-Typ ist, kann der Rekombinationskoeffizient  $B$  folgendermaßen beschrieben werden [89]:

$$B = \frac{e(\mu_e + \mu_h)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.3)$$

Eine qualitative Beschreibung der effektiven Beweglichkeit wurde zur besseren Übersichtlichkeit (unter Annahme der Langevin-Rekombination) in Abbildung 4.15 graphisch dargestellt. Aufgetragen ist die effektive Ladungsträgerbeweglichkeit über dem Verhältnis aus Elektronen- und Löcherbeweglichkeit. Die senkrechte, gestrichelte Linie markiert den Fall gleicher Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher, also  $\mu_e/\mu_h = 1$ . In PPV-Derivaten ist der Elektronentransport im Vergleich zum Löchertransport gehemmt [84–86] und die Elektronenbeweglichkeit somit einige Größenordnungen niedriger als die Lochbeweglichkeit. Dieser Fall  $\mu_e \ll \mu_h$  befindet sich im Graphen links. Eine Änderung in der Elektronenbeweglichkeit ruft in diesem Bereich keine Änderung der effektiven Beweglichkeit hervor. Diese lässt sich deshalb zu  $\mu_{eff} \cong \mu_h$  vereinfachen. Das gleiche Ergebnis für unbalancierten Ladungstransport erzielten auch andere [75, 87, 88].

Eine Veränderung der Elektronenbeweglichkeit des lochdominierten PPVs hätte somit keinen Einfluss auf die Stromdichte der bipolaren Charakteristik (Formel 4.1), für die jedoch eine Änderung durch den Bromvinyl-Defekt beobachtet wurde. Da die Lochbeweglichkeit





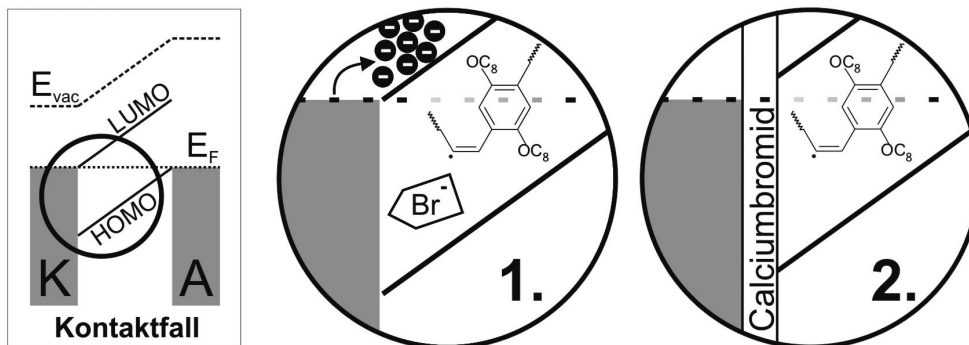
**Abbildung 4.15:** Effektive Beweglichkeit im bipolaren, fallenfreien raumladungsbegrenzten Fall. Die senkrechte, gestrichelte Linie markiert den Fall gleicher Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher.

durch den Bromdefekt nicht beeinflusst wird, kann der Anstieg in der Stromdichte bipolarer OLEDs aufgrund verlängerter Syntheszeit nicht durch Phänomene des Ladungsträgertransportes erklärt werden. Der Bromvinyl-Defekt muss die Bauteilcharakteristik der OLEDs aus einem anderen Grund beeinflussen.

Ein großer Nachteil des in diesem Abschnitt kurz erläuterten Modells ist die Tatsache, dass ohmsche Kontakte für die Injektion in den perfekten, fallenfreien Isolator hinein vorausgesetzt werden. Das Modell deckt nicht den Fall der gestörten Injektion oder Ejektion von Elektronen oder Löchern an Kathode oder Anode ab. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass anstatt des Elektronentransportes im Volumen der OLED hauptsächlich die Kontakte durch den Bromvinyldefekt beeinträchtigt werden. Die unterschiedlichen Stromdichten in den elektronendominierten Bauteilen könnten neben einer möglichen Änderung des Elektronentransportes vor allem durch eine Schädigung der Elektroden hervorgerufen worden sein. In Anbetracht dieser Überlegungen ist es nun möglich, einen Mechanismus zu formulieren, der die beobachteten Unterschiede zwischen Polymeren mit 3 h und 96 h Syntheszeit erklärt.

#### 4.4.1 Mechanismus zur Verringerung der Stromdichte im frischen Bauteil

Sobald während des thermischen Aufdampfens der Kathode PPV und Calcium miteinander in Kontakt treten, diffundieren Elektronen aus dem Metall in den organischen Halbleiter hinein [90]. Dieses Eindiffundieren der Ladungsträger führt zu einem Elektronenreservoir nahe der Calcium-Elektrode. In Abbildung 4.16 ist dieser Fall schematisch skizziert. Das Banddiagramm des Kontaktfalls ist Abbildung 2.5 entnommen, das Elektronenreservoir ist im ersten Vergrößerungsschritt dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Bandverbiegung im Bereich des Ladungsträgerreservoirs verzichtet. Das weitere Eindringen der negativen Ladung in die PPV-Schicht wird schließlich durch ein sich ausbildendes elektrisches Feld verhindert, welches die Ladungen zurück zur Ka-



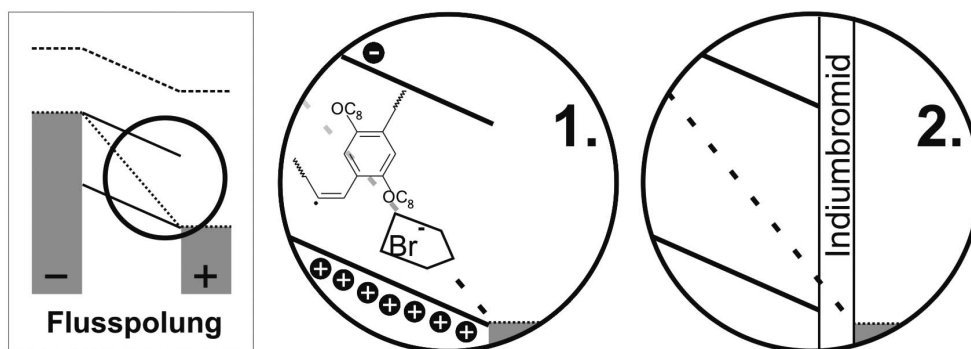
**Abbildung 4.16:** Das schematische Banddiagramm einer bromreichen OLED im Kontaktfall (vor dem elektrischen Betrieb) illustriert den zur Degradation des frischen Bauteils führenden Mechanismus. Eine Schädigung der Kathode ist die Folge des Bromvinyldefektes.

thode treibt. Das thermische Gleichgewicht stellt sich ein.

Im bromreichen PPV befinden sich auch nahe der Kathode Wiederholungseinheiten, die den Halogenvinyl-Defekt beinhalten. Ein kovalent gebundenes Halogen-Atom ist aufgrund seiner hohen Elektronegativität bestrebt, in dem von Elektronen gefluteten Bereich eines der freien Elektronen aufzunehmen. Es spaltet sich als Halogen-Anion vom Polymerrückgrat ab und lässt ein Radikal zurück [91]. Das erzeugte Brom-Anion wird durch das elektrische Feld zum naheliegenden Kontakt getrieben, wo es mit dem Kathodenmaterial reagieren kann. Das Brom könnte den Calcium-Kontakt durch Bildung einer Calciumbromid-Zwischenschicht schädigen, wodurch Elektroneninjektion und Loch-Ejektion schon beim ersten Betrieb eingeschränkt wären. Alle beschriebenen Schritte sind in den beiden Vergrößerungsausschnitten in Abbildung 4.16 schematisiert. Die Unterschiede in den Bauteilcharakteristika zwischen halogenarmen und halogenreichen OLEDs könnten auf diesen Mechanismus zurückgeführt werden.

#### 4.4.2 Mechanismus zur Verringerung der Lebensdauer

Analog zur Schädigung der Kathode im frischen Bauteil kann ebenfalls die schnelle Ermüdung der bromreichen OLEDs erklärt werden. Während des Bauteilbetriebes ( $U > U_{bi}$ ) können Elektronen tiefer in die organische Schicht eindringen, was zur gerade erläuterten Abspaltung des Bromatoms vom Polymerrückgrat innerhalb eines größeren Volumens der organischen Schicht führen kann. Dieser Vorgang ist in Abbildung 4.17 anhand des Banddiagrammes der Flusspolung gezeigt. Im starken elektrischen Feld driften die befreiten, negativen Brom-Anionen zur positiv gepolten Anode, wo sie zu Indium- oder Zinnbromid reagieren können. Dies beschädigt die Anode und erschwert somit die Injektion der Löcher bzw. Ejektion der Elektronen. Bromreiche Bauteile zeigen deshalb schnellere Ermüdung und kürzere Lebensdauern.

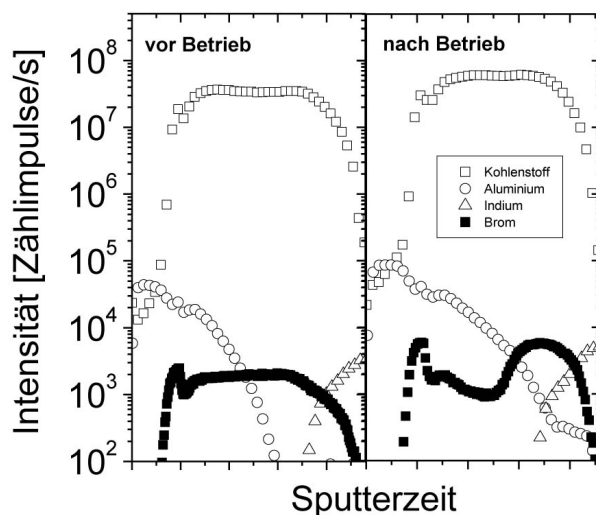


**Abbildung 4.17:** Das schematische Banddiagramm einer bromreichen OLED in Flusspolung (während des elektrischen Betriebes) illustriert den zur schnelleren Ermüdung des Bauteils führenden Mechanismus. Eine Schädigung der Anode ist die Folge des Bromvinyldefektes.

Als Konsequenz der vorgestellten Mechanismen verändert sich während des elektrischen Betriebes die Bromkonzentration entlang des Querschnittes der OLED. Dieser Halogen-Querschnitt wurde mit Hilfe der Methode der Sekundärionen-Massenspektrometrie<sup>6</sup> (SIMS) vor und nach dem elektrischen Betrieb der OLED untersucht. Positiv geladene Cäsium-Ionen (Primär-Ionen) sputtern von der Kathodenseite der OLED beginnend ein Loch in die aktive Fläche der OLED hinein. Die herausgeschlagenen (Sekundär-)Ionen werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen qualitativ analysiert und schließlich quantitativ detektiert. In Abbildung 4.18 sind die Intensitäten einiger Elemente über der Sputterzeit aufgetragen, welche die verschiedenen Schichten definieren: bei kleinen Sputterzeiten wurde Aluminium (offene Kreise) aus der Kathodenschicht herausgeschlagen, der Kohlenstoff (offene Quadrate) repräsentiert die organische Schicht, welche bei großen Sputterzeiten durch das Indium (offene Dreiecke) der abschließenden ITO-Anode abgelöst wird. Vor dem elektrischen Betrieb (linker Graph) ist das Brom (schwarz gefüllte Quadrate) gleichmäßig innerhalb der PPV-Schicht verteilt. Eine kleine Anhäufung zwischen Aluminium- und PPV-Schicht ist der dazwischenliegenden Calcium-Schicht zuzuschreiben.<sup>7</sup> Während des elektrischen Betriebes wandert das Brom an die Anode und reichert sich dort nach dem Betrieb an (rechter Graph). Das Aluminiumprofil (offene Kreise) erstreckt sich im rechten Graphen weiter in die organische Schicht hinein. Dafür kann der Sputterprozess selbst verantwortlich sein, der die Elemente vor sich her treibt. Die Anreicherung des Broms nahe der Anode ist jedoch unabhängig von der Sputerrate und deshalb nicht einem Hereintreiben der Bromatome zuzuschreiben. Außerdem wurde diese Brom-Anhäufung an allen untersuchten, ermüdeten Bauteilen nachgewiesen. Am stärk-

<sup>6</sup> Die SIMS-Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Dr. Stefan Flege am Fachgebiet Materialanalytik, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt durchgeführt.

<sup>7</sup> Das Ansteigen der Brom-Intensität in der Calcium-Schicht kann nicht unbedingt auf eine Bromanreicherung an dieser Stelle zurückgeführt werden (was den postulierten Mechanismus für die Schädigung des frischen Bauteils bestätigen würde). In unterschiedlichen Schichten herrschen unterschiedliche Sputtereigenschaften. An den Schicht-Übergängen (hier: Al/Ca/PPV) können deshalb Intensitätsschwankungen auftreten.



**Abbildung 4.18:** Ergebnisse der Sekundärionen-Massenspektrometrie: Querschnitt von Brom innerhalb bromreicher OLEDs vor (links) und nach (rechts) elektrischem Betrieb. Die zusätzlichen Profile von Kohlenstoff, Aluminium und Indium lassen den Schichtaufbau der OLED ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV/Ca/Al erkennen. Die Kathode befindet sich im Graphen links, da bei dieser der Sputtervorgang startete. Nach dem Betrieb (rechts) ist Brom an der Anode (rechte Seite) angehäuft.

ten ausgeprägt fiel die Anhäufung des Broms bei dickeren PPV-Schichten aus (270 nm anstatt standardmäßig 130 nm). Dies kann durch das absolut höhere Vorkommen des Broms in den dickeren Schichten begründet werden. In frischen Bauteilen verliefen alle Brom-Profile ausnahmslos flach.

Trotzdem sollte die Bildung von Calcium- oder Indiumbromid als schlussendlicher Beweis dieser Mechanismen nachgewiesen werden. Dies stellte sich jedoch mit den zur Verfügung stehenden Mitteln als unlösbare Aufgabe heraus. Zum einen sind (vor allem nach dem elektrischen Betrieb) beide Elektroden schlecht vom Halbleitermaterial zu trennen, was für viele Nachweismethoden nötig wäre. Deshalb wurde auch bei durchgeführten Röntgenphotoelektronenspektroskopie(XPS)-Messungen die aufwendigere Tiefenprofilanalyse verwendet. Die XPS erwies sich jedoch als nicht sensitiv genug für die zu detektierenden sehr geringen Bromkonzentrationen.

## 4.5 Fazit

Eine während der Gilch-Synthese des PPVs nicht vollständig verlaufene Dehydrohalogenierung führt zu Halogenvinyl-Defekten im erzeugten Polymer. Für typische experimentelle Konditionen sind ungefähr ein Prozent aller Wiederholeinheiten von diesem Defekt betroffen. Die Anzahl kann durch eine Verlängerung der Synthesedauer reduziert werden. Der Halogendefekt zeigt einen ausgeprägten negativen Einfluss auf die Funktionsweise der PPV-basierten OLEDs. Er reduziert die Luminanz-Effizienz und limitiert die Lebensdauer der OLEDs.

Es kann somit nicht per se angenommen werden, dass der Grad der Dehydrohalogenierung ausreicht, um den Einfluss des Halogenvinyl-Defektes auf die Bauteileigenschaften eliminiert zu haben. Auch bei der Untersuchung des TBB-Defekt-Gehaltes und dessen Einfluss auf Funktionsfähigkeit und Lebensdauer von OLEDs muss beachtet werden, dass bei

---

Variation der TBB-Konzentration gleichzeitig auch die Anzahl der Halogenvinyl-Defekte verändert wird und deshalb letztere sogar eine entscheidendere Rolle spielen.

Der negative Einfluss des Bromdefektes auf die Funktionsfähigkeit frischer Bauteile hat folgende Gründe: Das Halogen wirkt als Lumineszenz-Löcher und reduziert dadurch die Lichtausbeute. Außerdem kann das Brom bereits im frisch hergestellten Bauteil durch Einfang eines freien Elektrons als Halogen-Anion abgespaltet werden und treibt im elektrischen Feld zur Kathode. Diese wird durch Bildung eines Salzes bereits bei der Bauteilherstellung geschädigt, was die Elektroneninjektion und somit die gesamte Funktionalität bereits beim ersten Betrieb beeinträchtigt. Für die rasante Ermüdung bromreicher PPV-Dioden scheint die Anode verantwortlich, welche durch Bildung von Indium- oder Zinnhalogenid geschädigt wird. Im elektrischen Feld driftet während des Betriebes das im Volumen abgespaltene Brom-Anion an die Anode.

---

## 5 Einfluss der elektrischen Ermüdung auf den Lochtransport

---

### 5.1 Bisherige Untersuchungen

---

Eine Elektrodenveränderung und folglich eine Änderung der Injektionseigenschaften konnte in der Vergangenheit als Folge des elektrischen Bauteilbetriebes in defektfreien Materialien ausgeschlossen werden [22, 29]. Infolgedessen wurde der Einfluss der elektrischen Belastung PPV-basierter organischer Leuchtdioden auf den Ladungsträgertransport als Ermüdungsursache favorisiert. Diese Ergebnisse werden im Folgenden kurz vorgestellt, um die vorliegende Arbeit zu motivieren.

Im Jahre 1995 veröffentlichten Scott et al. [29] ihre Untersuchungen an Einschicht-OLEDs mit MEH-PPV als lumineszierendem Material, welches zwischen Elektroden aus ITO und Calcium eingebettet war. Durch Untersuchung von Strom-Spannungs-Charakteristiken ihrer Bauteile vor und nach elektrischer Ermüdung konnte eine Veränderung der Injektionsbarrieren durch die Ermüdung ausgeschlossen werden. Stattdessen postulierten sie eine Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit.

Parker, Cao und Yang [22] untersuchten im Jahre 1999 organische Leuchtdioden aus OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV mit ITO/Polyanilin und Calcium als injizierende Kontakte. Für unterschiedliche Schichtdicken der PPV-Schicht wurde während der elektrischen Ermüdung die Spannungsanstiegs-Rate ermittelt. Diese Rate besagt, wie schnell die Spannung während des elektrischen Betriebes mit einer konstanten Stromdichte ansteigt. Die Anstiegsrate erwies sich als proportional zur Schichtdicke. Ihrer Meinung nach suggeriert dies, dass der Spannungsanstieg durch Degradation im Volumen der organischen Schicht verursacht wird, indem die intrinsische Beweglichkeit mit der Zeit abnimmt. Ein Spannungsanstieg aufgrund eines Elektrodeneffektes wäre nämlich nicht proportional zur Schichtdicke, sondern je nach Degradationsmechanismus z.B. proportional zur Diodenfläche oder deren Umfang. Deshalb schlossen Parker et al. einen Effekt auf die Elektroden während des elektrischen Stresses aus.

Desweiteren wurden unipolare Bauteile auf diese Spannungsanstiegsrate hin untersucht, welche durch geeignete Wahl der Elektroden entweder elektronen- oder löcherdominiert sind. Diese Rate zeigte sich für die „*electron only*“-Bauteile als enorm hoch, höher als die Rate in herkömmlichen, bipolaren OLEDs. Für das Pendant, die „*hole only*“-Bauteile, wurde eine Spannungsanstiegsrate von null oder sogar leicht negativ ermittelt. Daraus wurde geschlossen, dass die Löcherbeweglichkeit während der Ermüdung des Bauteils gleich bleibt, während die Elektronenbeweglichkeit absinkt.

Auch Dane und Gao [92] untersuchten 2004 die Degradation von MEH-PPV-basierten

---

planaren Strukturen, sogenannter elektrochemischer Zellen, mit beidseitigen Aluminium-Elektroden. Sie untersuchten mit Aufsicht auf den  $600\mu\text{m}$  langen Kanal „von oben“ die Position der Rekombinationszone, welche sich nach elektrischem Betrieb  $21\mu\text{m}$  in Richtung der Kathode verschoben hatte. Genau wie bei Parker et al. [22] wurde aufgrund dieser Verschiebung der Rekombinationszone weg von der Anode eine erniedrigte Elektronenbeweglichkeit postuliert.

Sowohl die Untersuchungen von Parker et al. als auch von Dane und Gao wurden jedoch nicht an realen OLEDs durchgeführt. Eine Ermüdung in unipolaren Bauteilen ohne Lichtemission bzw. in planaren Bauteilen mit symmetrischen Kontakten entspricht nicht dem elektrischen Betrieb einer realen OLED. Die Ergebnisse können nicht auf bipolare, lichtemittierende Bauteile übertragen werden.

In diesem Kapitel wird deshalb die Löcherbeweglichkeit in bipolaren, unter realen Bedingungen betreibbaren OLED-ähnlichen Bauteilen über Flugzeitmessungen direkt zugänglich gemacht. An diesen Strukturen wird der Einfluss der elektrischen Ermüdung auf den Lochtransport analysiert. Die Untersuchungen wurden für alle drei (halogenarme) PPV-Derivate  $\text{OC}_8\text{C}_8$ ,  $\text{OC}_3\text{C}_8$  und  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$  (siehe Abschnitt 3.1) durchgeführt.

---

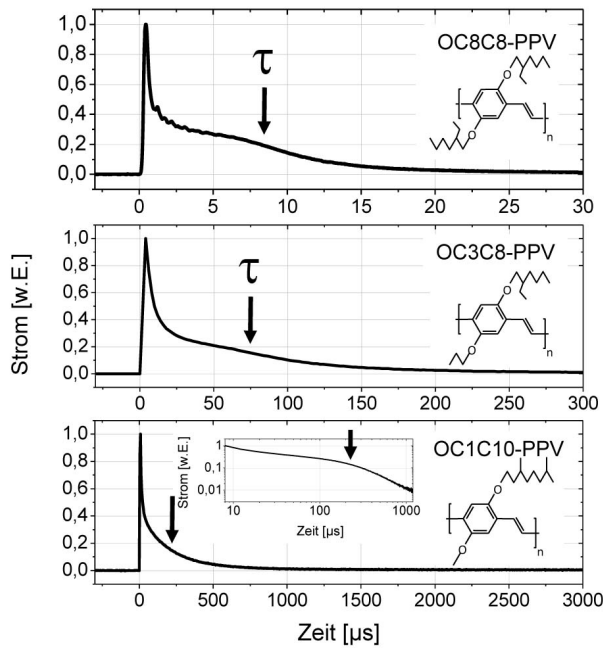
## 5.2 Flugzeitmessungen an ambipolaren OLED-ähnlichen Strukturen

---

Um den Löchertransport im Innern der drei PPV-Derivate vor und nach realistischer, ambipolarer Ermüdung untersuchen zu können, werden OLED-ähnliche Bauteile mit PPV-Schichtdicken bis zu  $2000\text{nm}$  verwendet. Diese bis zu zwanzig mal dickeren Schichten als in typischen OLEDs machen die Bauteile für die Methode der Flugzeitmessungen zugänglich. Die Elektrodenmaterialien sind mit ITO/PEDOT:PSS als Anode und Calcium als Kathode genau wie in herkömmlichen Einschicht-OLEDs gewählt. Um jedoch während des Flugzeitexperimentes die Injektion der Ladungsträger aus diesen nicht sperrenden, sondern effizient injizierenden Kontakten zu unterbinden, wird an die dicken, OLED-ähnlichen Bauteile eine Sperrspannung angelegt. Im Prinzip lassen sich mit der Flugzeitmessmethode sowohl Elektronen- als auch Löcherbeweglichkeiten ermitteln [47]. Da aber der Elektronentransport im PPV über den Einfang der Elektronen durch tiefe Fallen gesteuert wird, ist die Ermittlung der Elektronenbeweglichkeit im PPV mit Hilfe der Flugzeitmessung erschwert [84–86]. Deshalb können nur die Lochbeweglichkeiten untersucht werden. Ein Laserpuls regt hierfür den elektrodennahen Bereich durch die positiv gepolte, halbtransparente Kathode an.

In Abbildung 5.1 sind die Lochstromtransienten exemplarisch bei einer Sperrpolung von  $40\text{V}$  gezeigt. Für die Schichtdicke von  $1,7\mu\text{m}$  im Falle der  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -basierten OLED ergibt sich somit ein internes elektrisches Feld von  $248\text{kV/cm}$ , im Innern der  $\text{OC}_3\text{C}_8$ - und  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ -Dioden liegen bei Schichtdicken von  $2\mu\text{m}$  ähnliche elektrische Felder von  $212\text{kV/cm}$



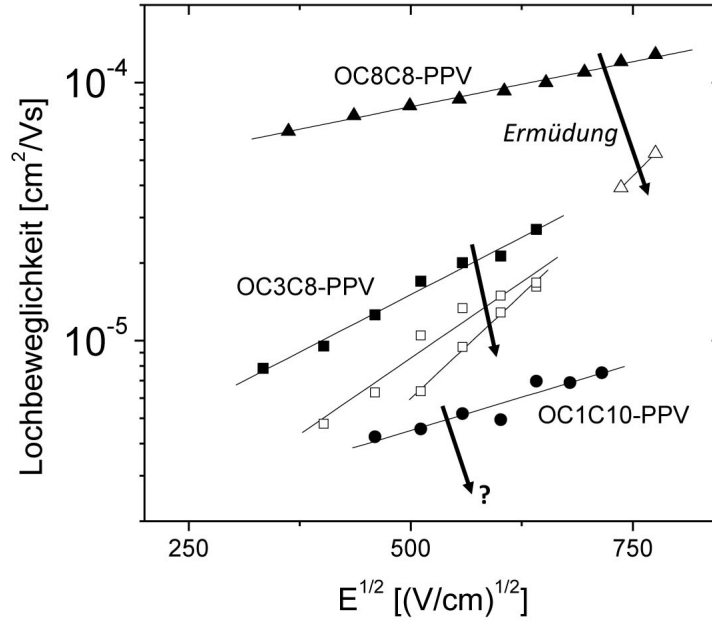


**Abbildung 5.1:** Lochstromtransienten der drei verschiedenen PPV-Derivate. Die Flugzeitmessungen wurden an Bauteilen mit ITO/PEDOT:PSS und Calcium als Elektrodenmaterialien durchgeführt. Die dazwischen liegenden PPV-Schichten waren  $1,7\mu\text{m}$  dick für  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  und  $2\mu\text{m}$  dick für  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$  und  $\text{OC}_3\text{C}_8$ . Die TOF-Messungen sind für eine außen angelegte Sperrspannung von 40V gezeigt. In den Einschüben sind die chemischen Strukturen der verwendeten Polymere dargestellt, außerdem die Lochstromtransiente der  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ -basierten Dioden in doppellogarithmischer Auftragung. Die Pfeile markieren die in doppellogarithmischer Auftragung ermittelten Transitzeiten.

vor. Für das PPV-Derivat mit den symmetrischen Seitenketten ( $\text{OC}_8\text{C}_8$ , in Abbildung 5.1 oben) zeigen die Lochstromtransienten ein nicht vollständig ausgebildetes Plateau. Dieses Plateau ist für  $\text{OC}_3\text{C}_8$  weniger ausgeprägt. Im Falle des unsymmetrischsten der drei Vertreter,  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ , ist dieses Plateau fast vollständig verschwunden, was zu einem konturenlosen Abfall des Lochstroms führt. Ein solcher konturenloser Abfall ist charakteristisch für dispersiven Transport [48]. Hierbei führt die in der breiten Zustandsdichte eines Polymers relativ langsam ablaufende Ladungsträgerrelaxation zu einem sukzessiven Abklingen der Ladungsträrgeschwindigkeit während des Durchlaufens der organischen Schicht im Flugzeitexperiment [49]. Die charakteristische Transitzeit kann hier nur in doppellogarithmischer Auftragung ermittelt werden, welche im untersten Einschub von Abbildung 5.1 gezeigt ist. Der charakteristische Strom-Einbruch in der Transienten markiert die Transitzeit der zuerst an der gegenüberliegenden Elektrode angelangten Ladungsträger. Dieses Ereignis geht mit einem beginnenden Ladungsträgerrückgang einher, da auch die langsameren Ladungsträger sukzessiv durch die gegenüberliegende Elektrode die PPV-Schicht verlassen.

In doppellogarithmischer Auftragung wurden an die Lochstromtransienten im Bereich vor und nach dieser charakteristischen Zeit lineare Regressionsgeraden angepasst. Der Schnittpunkt dieser Geraden benennt die Transitzeit  $\tau$  der schnellsten Ladungsträger [48]. Auf diese Weise konnten mit den in Abbildung 5.1 gezeigten Messungen Transitzeiten von  $\tau_{\text{OC}_8\text{C}_8} = 8,4\mu\text{s}$ ,  $\tau_{\text{OC}_3\text{C}_8} = 75\mu\text{s}$  und  $\tau_{\text{OC}_1\text{C}_{10}} = 223\mu\text{s}$  für die drei PPV-Derivate bei einer angelegten Sperrspannung von 40V ermittelt werden. Die Pfeile in Abb. 5.1 markieren diese Zeiten.

Da die Bedingungen des Kleinsignalfalles erfüllt wurden, konnte die durch die Transit-



**Abbildung 5.2:** Aus Flugzeitmessungen extrahierte Lochbeweglichkeiten der drei verschiedenen PPV-Derivate  $OC_8C_8$  (Dreiecke),  $OC_3C_8$  (Quadrate) und  $OC_1C_{10}$  (Kreise) vor (geschlossene Symbole) und nach elektrischer Ermüdung (offene Symbole), aufgetragen über der Wurzel des internen elektrischen Feldes. Die Lochbeweglichkeiten nach dem elektrischen Betrieb sind als obere Grenzen anzusehen, da durch die starke Dispersivität des Transportes nach der Ermüdung nur die Beweglichkeiten der schnellsten, nicht-relaxierten Ladungsträger ermittelt wurden. In den  $OC_1C_{10}$ -Dioden war der Lochtransport bereits im unermüdeten Bauteil so dispersiv, dass nach dem elektrischen Stress eine weitere Extrahierung der Transitzeit nicht möglich war. An den OLED-ähnlichen Strukturen mit  $OC_3C_8$ -PPV wurde ein zweiter Ermüdungsschritt durchgeführt, der die Beweglichkeit weiterhin reduzierte. Alle Bauteilstrukturen sind ITO/PEDOT:PSS/PPV(ca. 2000 nm)/Ca. Die Details der verschiedenen Ermüdungskonditionen sind dem Text zu entnehmen. Die Pfeile markieren die Richtung steigenden Ermüdungsgrades.

zeit bestimmte Lochbeweglichkeit mit Hilfe von Formel 3.1 (S. 30) berechnet werden. Zum Betrag der angelegten Spannung (hier  $V = -40\text{ V}$ ) addiert sich aufgrund der Messung in Sperrpolung (siehe Abb. 2.5) der Betrag der Built-In-Spannung, welche sich mit Calcium und PEDOT:PSS als Elektroden aus der Differenz deren Austrittsarbeiten zu  $V_{bi} = 2,3\text{ eV}$  abschätzen lässt. Die Lochbeweglichkeiten, die mit Hilfe der eben genannten, aus Abbildung 5.1 ermittelten Transitzeiten errechnet wurden, sind  $\mu_{OC_8C_8} = 8,1 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_{OC_3C_8} = 1,26 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $\mu_{OC_1C_{10}} = 4,24 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Der schnellste Lochtransport findet im Material mit den symmetrischen Seitenketten statt. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Martens et al. [12] überein. Ein erhöhtes Maß an räumlicher Ordnung bedingt die Erhöhung der energetischen Ordnung [81]. Dadurch wird auch die Beweglichkeit signifikant erhöht.

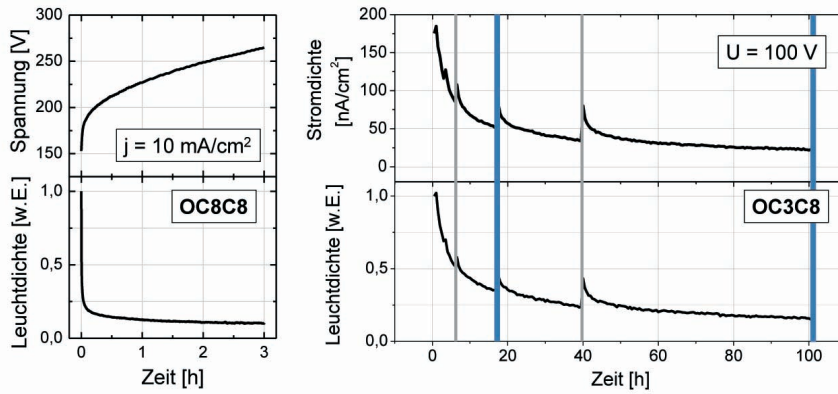
	$\mu^*$ in $\text{cm}^2/\text{Vs}$	$\gamma$ in $(\text{cm}/\text{V})^{1/2}$
OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub> frisch	$3,63 \times 10^{-5}$	$6,9 \times 10^{-4}$
OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub> ermüdet	$1,27 \times 10^{-7}$	$3,45 \times 10^{-3}$
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub> frisch	$2 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-3}$
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub> ermüdet 1	$6,31 \times 10^{-7}$	$2,36 \times 10^{-3}$
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub> ermüdet 2	$1,58 \times 10^{-7}$	$3,22 \times 10^{-3}$
OC <sub>1</sub> C <sub>10</sub> frisch	$1,38 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-3}$

**Tabelle 5.1:** Nullfeldbeweglichkeiten  $\mu^*$  und Feldfaktoren  $\gamma$  für die drei verwendeten PPV-Derivate im frischen und ermüdeten Zustand. Die Werte wurden anhand der Feldabhängigkeiten (Abbildung 5.2) mit Hilfe von Formel 2.1 ermittelt.

Die Feldabhängigkeit der mittels Flugzeitmessungen erhaltenen Lochbeweglichkeiten aller drei nicht ermüdeten PPV-Derivate ist in Abbildung 5.2 mit geschlossenen Symbolen dargestellt. Die anhand von Gleichung 2.1 aus Abbildung 5.2 ermittelten Nullfeldbeweglichkeiten  $\mu^*$  und Feldfaktoren  $\gamma$  für die nicht ermüdeten Materialien können Tabelle 5.1 entnommen werden. Für OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub> wurden ähnliche Werte in der Literatur veröffentlicht [79]. Nach Abschluss dieser anfänglichen Charakterisierung der unermüdeten, also „frischen“ OLED-ähnlichen, dicken Bauteile wurden diese nun elektrisch ermüdet. Dazu wurden die Bauteile mit OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>- und OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV als lumineszierende Schichten einer konstanten Stromdichte von  $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  ausgesetzt. Für OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> sind der resultierende Anstieg der Betriebsspannung und der damit einhergehende Abfall der Leuchtdichte in Abbildung 5.3 links gezeigt. Die Betriebsspannung zeigt während der drei Stunden des Betriebs einen Anstieg von 150 V auf 270 V, die Leuchtdichte fällt im gleichen Zeitraum auf 10 % ab. Die Ermüdung der OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-OLEDs verläuft noch etwas schneller (nicht gezeigt). Während des Betriebes mit der gleichen konstanten Stromdichte von  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  ist die Betriebsspannung nach gleichem Startwert bereits nach 30 Minuten auf 230 V angestiegen, die Leuchtdichte entspricht nur noch weniger als 10 % des Anfangswertes. Nach dieser Zeit wurde die weitere elektrische Beanspruchung des OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-Bauteils bereits beendet. Ein möglicher Grund für den extrem schnellen Abfall der Leuchtdichten in beiden Fällen könnte im un-

	Ermüdung unter konstanter Stromdichte oder konstanter Spannung	Dauer der Ermüdung
OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub>	$j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$	3 Stunden
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub>	$U = 100 \text{ V}$	18 Stunden / 100 Stunden
OC <sub>1</sub> C <sub>10</sub>	$j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$	30 Minuten

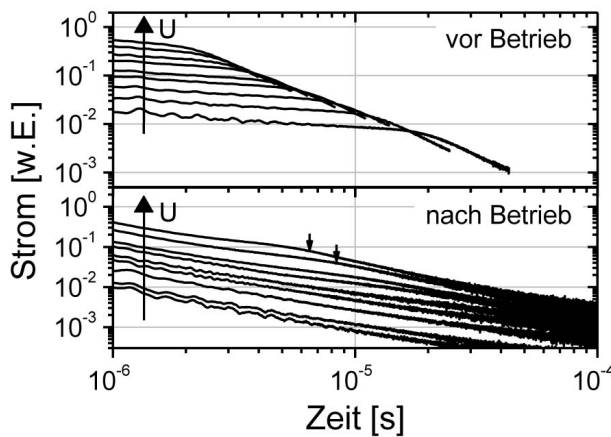
**Tabelle 5.2:** Zusammenfassung aller an den OLED-ähnlichen TOF-Strukturen durchgeführten Ermüdungsschritte. Die genauen Verläufe der jeweiligen Ermüdung sind dem Text zu entnehmen. Für OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> und OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub> sind die Messkurven zusätzlich in Abbildung 5.3 gezeigt.



**Abbildung 5.3:** Ermüdung der OLED-ähnlichen TOF-Dioden mit PEDOT:PSS und Calcium als Elektroden. Links: An die Strukturen mit  $1,7\,\mu\text{m}$  OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV wird eine konstante Stromdichte von  $j = 10\,\text{mA}/\text{cm}^2$  angelegt. Während des Betriebes steigt die nötige Betriebsspannung an, die Leuchtdichte sinkt. Rechts: Die  $2\,\mu\text{m}$  dicken OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub>-Dioden werden über eine konstante Spannung von 100 V betrieben, was einen Abfall der Stromdichte sowie des Leuchtens bewirkt. Die vertikalen Linien deuten kurze Unterbrechungen der Ermüdung zur Bauteilcharakterisierung an. Flugzeitmessungen wurden nach 18 h und ca. 100 h des elektrischen Betriebes durchgeführt (markiert durch vertikale, blaue Linien).

gewöhnlich hohen Leistungseintrag während des Betriebes der dicken Bauteile begründet sein. Zu Beginn dieser Ermüdungsschritte erreicht die eingebrachte Leistung 150 mW. Dieser Wert ist fünf mal höher als die während des Betriebes in Dünnschicht-OLEDs eingetragene Leistung. Aus diesem Grund wurde für die dicken OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub>-Bauteile ein behutsameres Ermüdungsvorgehen gewählt. Sie wurden mit einer konstanten Spannung von 100 V betrieben, was zu Stromdichten kleiner als  $180\,\text{nA}/\text{cm}^2$  führte (siehe Abbildung 5.3 rechts). Nach 18 Stunden der Ermüdung flossen nur noch Stromdichten im Bereich von  $50\,\text{nA}/\text{cm}^2$ , nach 100 Stunden lediglich  $20\,\text{nA}/\text{cm}^2$ . In den selben Zeitintervallen fiel die Leuchtdichte auf 35 % und 15 % ihres anfänglichen Wertes ab. Die eingebrachte Leistung lag somit zu jeder Zeit unterhalb  $1,8\,\mu\text{W}$ .

Nach jedem der durchgeführten und in Tabelle 5.2 noch einmal zusammengefassten Ermüdungsschritte wurden die Flugzeitmessungen wiederholt. Repräsentativ für alle drei PPV-Derivate sind die Lochstromtransienten der OLED-ähnlichen Strukturen mit OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV in Abbildung 5.4 für verschiedene elektrische Felder vor und nach dem elektrischen Betrieb in doppellogarithmischer Auftragung gezeigt. Der obere Graph zeigt die Verschiebungsströme im unermüdeten Bauteil und lässt für alle Feldstärken einen abrupten Abfall erkennen, über welchen die Transitzeit ermittelt werden kann. Nach dem elektrischen Betrieb sehen diese Lochstromtransienten jedoch vollkommen verändert aus (siehe Abbildung 5.4 unten). Lochbeweglichkeiten konnten nur für die Messungen bei den höchsten elektrischen Feldstärken extrahiert werden, die entsprechenden Transitzeiten sind mit kleinen Pfeilen



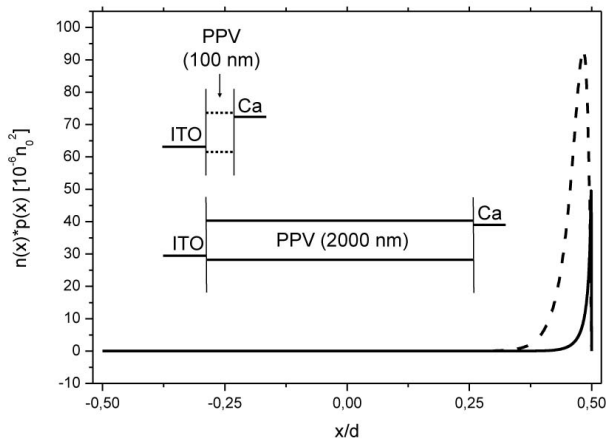
**Abbildung 5.4:** Lochstromtransienten für OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV vor (oben) und nach (unten) elektrischem Betrieb, aufgetragen in doppellogarithmischer Darstellung. Die Bauteilstruktur ist ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(1,7 μm)/Ca. Die Flugzeitmessungen wurden unter angelegten Sperrspannungen zwischen 20V und 100V durchgeführt, die großen Pfeile markieren die Richtung des ansteigenden Spannungsbetrages. Die beiden erkennbaren Transitzeiten nach drei Stunden elektrischen Betriebes unter konstanter Stromdichte von  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  sind mit kleinen Pfeilen gekennzeichnet.

markiert. Transienten, die bei niedrigeren Feldstärken aufgenommen wurden, zeigen sogar in dieser doppellogarithmischen Auftragung einen vollständig konturenlosen Abfall. Diese mit der Zeit anhaltende Erniedrigung des Lochstromes deutet auf einen während des Löchertransits unvollständig abgelaufenen Relaxationsprozess hin. Folglich sind die bei hohen elektrischen Feldstärken extrahierten Lochbeweglichkeiten durch diesen andauernden Relaxationsprozess stark verzerrt und nicht mit Lochbeweglichkeiten vergleichbar, die unter lokalen Gleichgewichtsbedingungen ermittelt wurden. Die aus diesen Messungen entnommenen Lochbeweglichkeiten können somit lediglich als obere Grenze angesehen werden.

Auch aus den Lochstromtransienten der OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub>-basierten Dioden konnten Transitzeiten ermittelt werden, sogar ebenfalls nach dem zweiten Ermüdungsschritt. Nur die Verschiebungsströme des Flugzeitexperimentes an ermüdeten OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-Bauteilen zeigten einen auch in doppellogarithmischer Auftragung vollkommen konturenlosen Verlauf, so dass hier eine Benennung der Lochbeweglichkeiten nach dem elektrischen Betrieb nicht möglich ist. Die ermittelten Lochbeweglichkeiten nach dem elektrischen Betrieb sind in Abbildung 5.2 durch offene Symbole gekennzeichnet und mit denen der frischen Bauteile (geschlossene Symbole) gemeinsam über der Wurzel des inneren elektrischen Feldes aufgetragen. Nach der elektrischen Ermüdung ist zum einen die Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit verstärkt, zum anderen die Lochbeweglichkeit selbst im Vergleich zu den Beweglichkeiten in unermüdeten Bauteilen erniedrigt. Die Kennwerte Nullfeldbeweglichkeit  $\mu^*$  und Feldkonstante  $\gamma$  können für die drei PPV-Derivate sowohl vor als auch nach elektrischem Betrieb Tabelle 5.1 entnommen werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch elektrischen Betrieb von PPV-basierten OLEDs die Löcherbeweglichkeit des PPVs erniedrigt wird, die Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit verstärkt ist und der Lochtransport dispersiver erscheint.





**Abbildung 5.5:** Räumliche Verteilung der Rekombinationszone für zwei verschiedene Schichtdicken  $d = 100$  nm (gestrichelte Linie) und  $d = 2000$  nm (durchgezogene Linie), ermittelt anhand des Produktes  $n * p$ . Die Ladungsträgerdichten sind in Einheiten von  $n_0$  aufgetragen ( $n_0 = \epsilon_r \epsilon_0 k_B T / e^2 l_{TF}^2$ , siehe detaillierte Beschreibung im Anhang, S. 89). Zugrunde liegende Parameter waren die Stromdichte  $j = 50$  mA/cm<sup>2</sup>, Injektionsbarrieren von  $\Delta_e^- = \Delta_h^+ = 0,2$  eV und PPV-Beweglichkeiten von  $\mu_h = 100 \cdot \mu_e = 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs [89, 93]. Die Anode befindet sich auf der linken Seite des Graphen ( $x/d < -0,5$ ), die Kathode dementsprechend auf der rechten Seite ( $x/d > 0,5$ ). Der Einschub illustriert die energetischen Schemata der beiden verschiedenen Bauteiltypen.

### 5.3 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale OLED-Strukturen

Die Ergebnisse des vorangegangenen Abschnitts wurden am Ende sehr allgemeingültig zusammengefasst. Noch gilt es jedoch zu beweisen, dass sich die mittels Flugzeitmessungen an dicken, OLED-ähnlichen Bauteilen erlangten Ergebnisse auf das Verhalten herkömmlicher Dünnschicht-OLEDs übertragen lassen. Ein solcher Rückschluss ist nur möglich, wenn die elektrische Ermüdung in beiden Bauteilgruppen (dicke und dünne PPV-Schicht) wirklich vergleichbar abläuft. Dies soll in den folgenden beiden Unterabschnitten gezeigt werden.

#### 5.3.1 Theoretische Simulationen: Lage der Rekombinationszone<sup>9</sup>

In Abbildung 5.5 ist die räumliche Verteilung der Rekombinationszone für eine Stromdichte von  $j = 50$  mA/cm<sup>2</sup> gezeigt, wie sie mit Hilfe einer selbstkonsistenten Betrachtung berechnet wurde [94, 95]. Hierbei wurden Drift-Diffusions-Gleichung und Poisson-Gleichung für beide Halbleiter (ITO und Organik) simultan analytisch gelöst. Die verwendeten Gleichungssysteme und ihre Randbedingungen können dem Anhang (S. 89) entnommen werden. Normiert auf die Schichtdicke  $d$  repräsentiert die gestrichelte Linie die Rekombinationszone innerhalb einer 100 nm dicken PPV-Schicht, die zwischen ITO auf der linken und Calcium auf der rechten Seite eingebettet ist. Die durchgezogene Linie illustriert dasselbe

<sup>9</sup> Die Simulationen wurden dankenswerter Weise von Dr. Yuri A. Genenko und Dr. Sergey V. Yampolskii am Fachgebiet Theoretische Grundlagen der Materialentwicklung, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt durchgeführt.

---

für eine zwanzig mal dickere PPV-Schicht mit  $d = 2000$  nm. In beiden Fällen befindet sich die Rekombinationszone in einem Bereich nahe der Kathode. Innerhalb der Dünnschicht-OLED finden wesentliche Rekombination und somit Erzeugung von Exzitonen nur in einem Bereich statt, der weniger als fünf Prozent der PPV-Gesamtschichtdicke beträgt. Dies bedeutet einerseits, dass die Exzitonen nur in einer eher schmalen Region nahe der Kathode existieren, welche jedoch durch Exzitonendiffusion verbreitert wird [12]. Auf der anderen Seite zeigt dies, dass mehr als 95 % der gesamten PPV-Schicht frei von Elektronen und somit lochdominiert sind [95]. Qualitativ betrachtet ist dies für das 2000 nm dicke Bauteil ähnlich. Hier findet die Ladungsträgerrekombination nur in einem Prozent der Schichtdicke statt, während die restlichen 99 % elektronenfrei vorliegen.

Sobald die Bauteile mit niedrigeren Stromdichten betrieben werden, reicht die Rekombinationszone weiter in die organische Schicht hinein. Diese Änderung tritt sowohl in den dicken als auch in den dünnen Bauteilen auf. Aber auch im extremen Fall der sehr behutsamen elektrischen Ermüdung der dicken, OLED-ähnlichen OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub>-Bauteile unter konstanter Spannung mit daraus folgenden sehr kleinen Stromdichten zwischen 180 nA/cm<sup>2</sup> und 20 nA/cm<sup>2</sup> (siehe Abbildung 5.3 rechts) übersteigt die Breite der Rekombinationszone nicht 10 % der gesamten Schichtdicke.

Da für alle durchgeführten Ermüdungsbedingungen sowohl die bipolaren als auch elektronen- und lochdominierten Bereiche unabhängig von der Schichtdicke anteilig verteilt sind, ist ein Vergleich zwischen den Ermüdungsexperimenten der dicken und dünnen OLEDs gerechtfertigt.

---

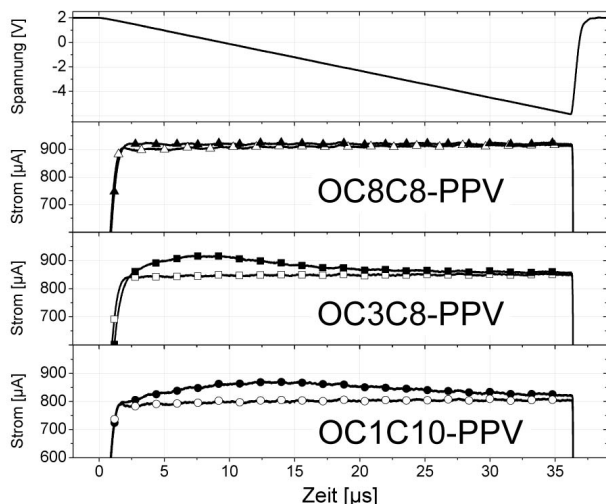
### 5.3.2 CELIV-Messungen an realen OLEDs

---

Neben den theoretischen Überlegungen aus dem vorherigen Abschnitt konnte die Übertragbarkeit der TOF-Ergebnisse auf Dünnschicht-OLEDs auch experimentell untersucht werden. Hierzu wurden die in Abschnitt 5.2 vorgestellten Flugzeit-Messungen mit Photo-CELIV-Messungen (photogenerated Ladungsträgerextrahierung durch linear ansteigende Spannung, von engl.: *photogenerated Charge carrier Extraction by Linearly Increasing Voltage*) verglichen. CELIV ist eine geeignete Methode, um aus herkömmlichen Dünnschicht-OLEDs Informationen über die Beweglichkeit der schnelleren Ladungsträgersorte – im PPV sind das die Löcher – zu erhalten (siehe Abschnitt 3.5.2).

Beispielhafte Stromtransienten sind in Abbildung 5.6 für frische OLEDs aller drei PPV-Derivate gezeigt. Im obersten Graphen ist die angelegte Spannungsrampe zu sehen. Anfänglich wurde an die Dioden eine kleine Spannung in Flusspolung angelegt, um die Built-In-Spannung innerhalb der OLEDs zu kompensieren. Schließlich lässt man die Spannung mit einer Rate von  $U' = -0,22 \text{ V}/\mu\text{s}$  abfallen, so dass das Bauteil letztendlich in Sperrrichtung gepolt ist. Läuft diese Spannungsrampe ohne vorherige Laseranregung ab, erhält

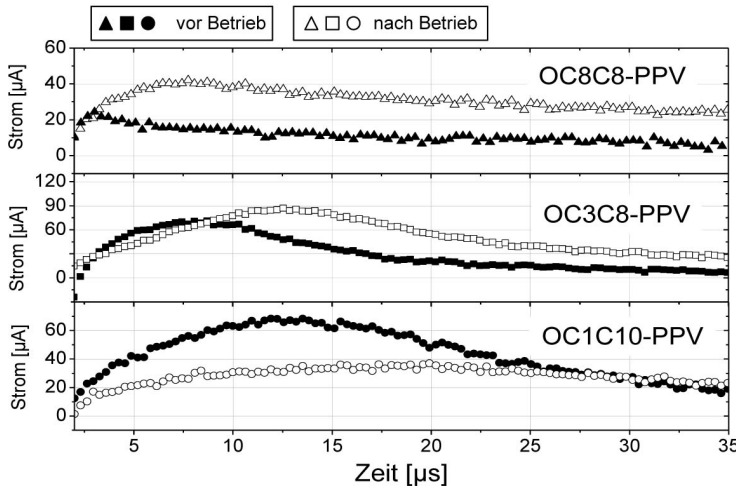




**Abbildung 5.6:** Während einer CELIV-Messung angelegte Spannungsrampe (oberster Graph) und die daraus resultierenden Extrahierungs-Ströme (drei untere Graphen) ohne vorherige Laser-Belichtung (offene Symbole) und mit  $5\mu\text{s}$  vor Beginn der Spannungsrampe stattfindender Laser-Belichtung (geschlossene Symbole). Die Extrahierungs-Ströme sind für alle drei verschiedenen PPV-Derivate in der OLED-Konfiguration mit ITO/PEDOT:PSS und Calcium als Elektroden und einer Schichtdicke von  $130\text{ nm}$  gezeigt.

man zeitlich konstante Dunkelströme (offene Symbole). Diese Unabhängigkeit des Dunkelstromes von der sich linear ändernden Spannung weist auf einen im Vergleich zum Ladestrom des Plattenkondensators schwachen Injektionsstrom hin. In den selben Graphen sind neben den Dunkelströmen auch die Stromtransienten der zuvor mit Laserlicht angeregten Bauteile aufgetragen (geschlossene Symbole). Fünf Mikrosekunden vor dem Start der Spannungsrampe wurden die Bauteile mit einem kurzen Laserpuls belichtet, dessen Wellenlänge in der Fundamentalabsorption der PPVs liegt. Gemäß der theoretischen Grundlagen zur CELIV (siehe Abschnitt 3.5.2) wird angenommen, dass diese Anregung Ladungsträger innerhalb der gesamten (dünnen) PPV-Schicht generiert, welche anschließend durch die ansteigende Spannung aus dem Bauteil herausgezogen werden. Folglich ist der Unterschied zwischen Hell- und Dunkelstrom durch den Extrahierungsstrom der photogenerierten Ladungsträger gegeben.

Im Falle der frischen Dioden aus  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  ist zwischen Hell- und Dunkelstrom kein merklicher Unterschied erkennbar. Ein möglicher Grund für diesen fehlenden Extrahierungsstrom könnte die sehr schnelle Extrahierung aufgrund der großen Lochbeweglichkeit sein. Aus TOF-Messungen ist eine Lochbeweglichkeit von  $10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  bekannt. Schätzt man für die in Abb. 5.6 herrschenden experimentellen Bedingungen ( $U' = 0,22\text{ V}/\mu\text{s}$ ,  $d = 130\text{ nm}$ ,  $j_0 = 900\mu\text{A}$ ) mit Hilfe von Formel 3.4 die Zeit  $t_{\text{max}}$  für  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  ab, so müsste das Maximum mit einer angenommenen Höhe von  $\Delta j = 50\mu\text{A}$  oder  $\Delta j = 100\mu\text{A}$  bei  $t_{\text{max}} = 2,2\mu\text{s}$  liegen. Zu diesem Zeitpunkt ist der Ladevorgang der Kapazität noch nicht oder gerade erst vollständig abgelaufen, so dass ein Maximum des Extrahierungsstromes wegen des gleichzeitig ansteigenden Ladestromes nicht erkennbar ist. Die Beweglichkeit von  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  ist mit  $10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  somit zu hoch, um mit CELIV detektiert zu werden. In den CELIV-Messungen an  $\text{OC}_3\text{C}_8\text{-}$  und  $\text{OC}_1\text{C}_{10}\text{-OLEDs}$  sind die Unterschiede zwischen Hell- und Dunkelstrom jedoch ausgeprägter. Deutliche Maxima in den Extrahierungsströmen können zu den Zeitpunkten  $t_{\text{max},\text{OC}_3\text{C}_8} = 8,2\mu\text{s}$  und  $t_{\text{max},\text{OC}_1\text{C}_{10}} = 13,5\mu\text{s}$  nach Beginn der



**Abbildung 5.7:** Differenz zwischen Hell- und Dunkelströmen der mittels CELIV gemessenen Extrahierungsströme. Die Stromtransienten sind für alle drei PPV-Derivate im frischen (geschlossene Symbole) und ermüdeten (offene Symbole) Zustand gezeigt. Die Bauteile mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca wurden unter konstanter Stromdichte von  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$  für 42 Stunden ( $\text{OC}_8\text{C}_8$ ) bzw. 24 Stunden ( $\text{OC}_3\text{C}_8$  und  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ ) betrieben. Im Falle der Hellströme begann die Belichtung mit einem Laserpuls  $5 \mu\text{s}$  vor dem Beginn der Spannungsrampe, welche dieselbe ist wie in Abbildung 5.6 oben.

Spannungsrampe identifiziert werden. Anhand dieser charakteristischen Zeiten kann mit Hilfe von Formel 3.4 die Driftbeweglichkeit  $\mu$  der extrahierten Ladungsträger zu folgenden Werten ermittelt werden:  $\mu_{\text{OC}_3\text{C}_8} = 7,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $\mu_{\text{OC}_1\text{C}_{10}} = 2,73 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Diese Lochbeweglichkeiten liegen in ähnlichen Größenordnungen wie die zuvor aus den Flugzeitexperimenten ermittelten (siehe Abschnitt 5.2).

Die CELIV-Methode liefert außerdem über das Verhältnis der charakteristischen Zeiten  $t_{1/2}/t_{\text{max}}$  als Bewertungsfaktor qualitativ Informationen über die Dispersivität des Ladungstransportes [54]. Hierbei bezeichnet  $t_{1/2}$  die Halbwertsbreite des Maximums (siehe Abb. 3.8). Je breiter das Maximum des Extrahierungsstromes ist, also je größer der Wert  $t_{1/2}/t_{\text{max}}$  ausfällt, desto dispersiver ist der Transport. Das breiteste Maximum konnte im Falle der nicht ermüdeten OLEDs (Abb. 5.6) in den Extrahierungsströmen der  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$ -basierten OLEDs nachgewiesen werden, was in Einklang mit den vorherigen Flugzeitmessungen steht, bei denen der Transport in  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$  im Vergleich zu den anderen PPV-Derivaten als im höchsten Maße dispersiv eingestuft wurde. Die Werte für  $t_{1/2}/t_{\text{max}}$  sind Tabelle 5.3 zu entnehmen. Für nicht-dispersiven Transport beträgt dieser Wert 1,2 [54].

Im Anschluss an diese CELIV-Messungen an frischen Bauteilen, wurden die OLEDs nun unter konstanter Stromdichte mit  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$  betrieben. Aufgrund dieser Belastung fiel die Leuchtdichte der  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -basierten Dünnschicht-OLED innerhalb der Ermüdungsdauer von 42 Stunden auf 70 % ihres Anfangswertes ab. Die Dioden aus  $\text{OC}_3\text{C}_8$  und  $\text{OC}_1\text{C}_{10}$  zeigten nach 24 Stunden Ermüdung nur noch 64 % und 63 % des anfänglichen Leuchtens.

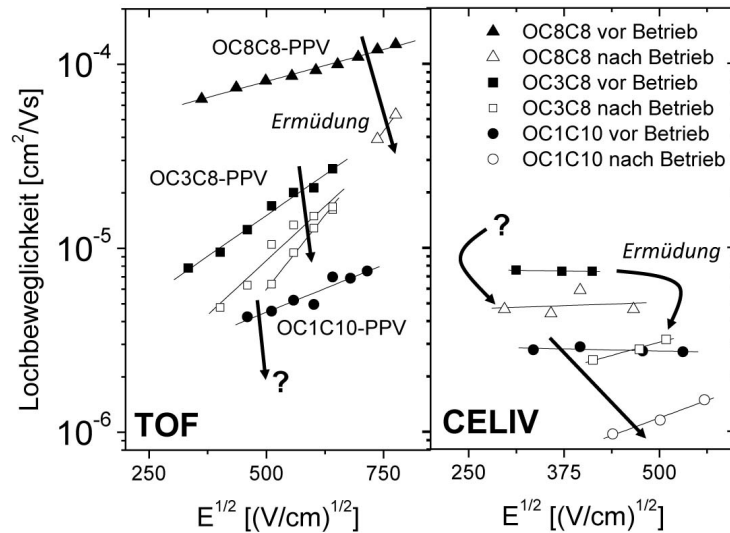
	$t_{max}$ in $\mu s$	$\mu$ in $cm^2/Vs$	$t_{1/2}/t_{max}$
OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub> ermüdet	8,8	$5,84 \times 10^{-6}$	>3,4
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub> frisch	8,2	$7,4 \times 10^{-6}$	1,3
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub> ermüdet	13,3	$2,79 \times 10^{-6}$	1,4
OC <sub>1</sub> C <sub>10</sub> frisch	13,5	$2,73 \times 10^{-6}$	1,6
OC <sub>1</sub> C <sub>10</sub> ermüdet	18,5	$1,48 \times 10^{-6}$	>1,7

**Tabelle 5.3:** Aus dem CELIV-Experiment mit  $U' = -0,22V/\mu s$  extrahierte und berechnete Werte  $t_{max}$ ,  $\mu$  und  $t_{1/2}/t_{max}$  für alle drei PPV-Derivate vor und nach elektrischer Ermüdung. Ein Maximum des Extrahierungsstromes war für OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> im unermüdeten Zustand nicht zu erkennen.  $t_{1/2}/t_{max}$  bewertet den Grad an Dispersivität: je größer das Verhältnis, desto dispersiver ist der Transport. Nicht-dispersiver Transport findet für  $t_{1/2}/t_{max} = 1,2$  statt [54].

Nach elektrischer Ermüdung veränderten sich die Extrahierungsströme im CELIV-Experiment für alle drei PPV-Derivate, wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist. Gezeigt sind die Differenzen zwischen Hell- und Dunkelströmen. Während es für den Extrahierungsstrom der frischen OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-OLED (geschlossene Symbole) nicht möglich war, ein klares Maximum zu bestimmen, kann nun nach dem elektrischen Betrieb (offene Symbole) ein solches an der Stelle  $t_{max,OC8C8,nachBetrieb} = 8,8\mu s$  klar definiert werden. Für die anderen beiden PPV-Derivate in den unteren beiden Graphen hat eine klare Verschiebung der Maxima hin zu größeren Zeiten stattgefunden. Darüber hinaus sind alle Extrahierungs-Maxima nach dem elektrischen Betrieb breiter (größeres  $t_{1/2}/t_{max}$ ), was einen Hinweis auf noch dispersiveren Transport gibt [54]. Alle Werte für  $t_{max}$ , für die daraus resultierenden Lochbeweglichkeiten  $\mu$  und für den Dispersivitätsfaktor  $t_{1/2}/t_{max}$  sind für dieses spezielle CELIV-Experiment mit einer Spannungsrampe von  $U' = -0,22V/\mu s$  in Tabelle 5.3 für alle PPV-Derivate vor und nach elektrischem Betrieb zusammengefasst. Der größte Grad an Dispersivität trat im Fall des ermüdeten OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPVs auf und kann durch den längeren Betrieb dieses Bauteils erklärt werden, d.h. 42 Stunden anstatt 24 Stunden für OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub> und OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>.

In Abbildung 5.8 sind die mittels verschiedener CELIV-Experimente (unterschiedliche Spannungsrampen) extrahierten Lochbeweglichkeiten neben den bereits bekannten TOF-Beweglichkeiten aus Abbildung 5.2 zur besseren Vergleichbarkeit über der Wurzel des inneren elektrischen Feldes aufgetragen. Da sich das elektrische Feld jedoch während des Extrahierens der Ladungsträger im CELIV-Experiment fortlaufend ändert, wird für diese Auftragung das zeitlich gemittelte elektrische Feld verwendet. Juška et al. zufolge stellt das elektrische Feld zum Zeitpunkt  $t_{max}$  eine gute Näherung hierfür dar [53] und wurde für diese Auftragung verwendet.

Obwohl sich die absoluten Werte der Löcherbeweglichkeiten zwischen den beiden Methoden unterscheiden, werden alle mittels Flugzeitmessungen festgestellten Tendenzen bezüglich der Entwicklung der Lochbeweglichkeit während der elektrischen Ermüdung



**Abbildung 5.8:** Lochbeweglichkeiten der drei verschiedenen PPV-Derivate  $OC_8C_8$  (Dreiecke),  $OC_3C_8$  (Quadrate) und  $OC_1C_{10}$  (Kreise) vor (geschlossene Symbole) und nach elektrischer Ermüdung (offene Symbole), aufgetragen über der Wurzel des internen elektrischen Feldes. Links: Ergebnisse der Flugzeitmessungen an dicken OLED-ähnlichen Bauteilen (Wiederholung von Abbildung 5.2). Rechts: Anhand der CELIV-Methode ermittelte Lochbeweglichkeiten im gleichen Maßstab, gemessen an herkömmlichen Dünnschicht-OLEDs mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/PPV(130 nm)/Ca. Elektrischer Betrieb erfolgte unter konstanter Stromdichte von  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$  für 42 ( $OC_8C_8$ ) bzw. 24 Stunden ( $OC_3C_8$  und  $OC_1C_{10}$ ). Im unermüdeten  $OC_8C_8$ -PPV konnte die Lochbeweglichkeit mit dieser Messmethode nicht ermittelt werden. Die Pfeile geben die Richtung steigenden Ermüdungsgrades an.

durch die CELIV-Methode bestätigt. Die Lochbeweglichkeit in  $OC_8C_8$ -PPV ist am höchsten, während sie in  $OC_1C_{10}$  am niedrigsten ist. Außerdem liegt im frischen  $OC_1C_{10}$  der dispersivste Transport vor. Nach dem elektrischen Betrieb sind die Löcherbeweglichkeiten reduziert, der Lochtransport wurde dispersiver und die Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit ist ausgeprägter.

#### 5.4 Mögliche Gründe für die Verringerung der Lochbeweglichkeit durch elektrische Ermüdung

Der Einfluss, den die elektrische Ermüdung auf den Lochtransport innerhalb des PPVs ausübt, wurde in den vorangegangenen Abschnitten bereits gründlich untersucht. Im Folgenden gilt es zu erforschen, worin dieser Einfluss begründet ist. Nacheinander werden nun fünf mögliche Ursachen durchgesprochen:

- Lochströme
- Elektrische Felder

- Exzitonen
- Elektronen
- Elektrische Leistung

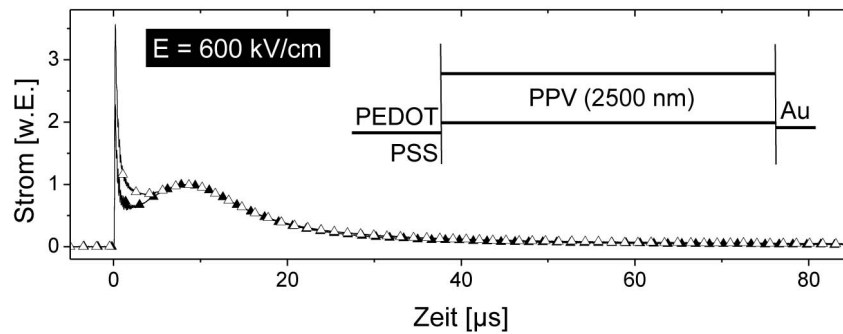
---

#### 5.4.1 Lochströme

---

Da sich in bipolaren PPV-basierten OLEDs die Rekombinationszone sehr nahe an der Kathode befindet, liegt die Vermutung nahe, dass Ermüdung hauptsächlich inmitten des lochdominierten Volumens der organischen Schicht stattfindet. Für ein lochdominiertes „hole-only“-Bauteil wird somit ein ähnliches Ermüdungsverhalten erwartet. Bei einem solchen Bauteil wird durch den Austausch des Kathodenmaterials Calcium mit einer niedrigen Austrittsarbeit durch das Metall Gold mit einer hohen Austrittsarbeit die Elektroneninjektion fast vollständig unterbunden. An einer solchen Struktur mit ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(2500 nm)/Au (energetisches Schema siehe im Einschub von Abb. 5.9) wurden vor und nach elektrischem Betrieb Flugzeitmessungen durchgeführt. Der elektrische Betrieb dieser unipolaren Strukturen bestand im Anlegen einer konstanten Spannung von 300 V für 72 Stunden und führte zu unveränderlichen Stromdichten um  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . In den Lochstromtransienten vor und nach elektrischer Ermüdung konnte keine Veränderung festgestellt werden. Dies ist in Abbildung 5.9 für das während der Flugzeitmessung angelegte elektrische Feld von 600 kV/cm und Laser-Anregung durch die halbtransparente Gold-Elektrode dargestellt. Der Lochstrom selbst erscheint folglich nicht verantwortlich für die Änderung der Lochtransport-Eigenschaften während der bipolaren Ermüdung. Dieses Erkenntnis steht im Einklang mit den in Abschnitt 5.1 erwähnten Experimenten und Ergebnissen von Parker et al. [22].

Es bleibt zu beachten, dass in der für dieses Experiment gewählten Struktur (Energieschema siehe Einschub von Abb. 5.9) die Lochinjektion während der Flugzeitmessungen nicht verhindert werden kann. Die ständige Injektion von Ladungsträgern in die organische Schicht hinein erschwert die Auswertung der TOF-Messungen. Während der mit diesem Schichtaufbau durchgeführten Flugzeit-Experimente fließt ein Injektions-Gleichstrom im Bereich von  $j = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bis  $j = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , welcher zehn- bis hundertmal größer ist als der Injektionsstrom in Flugzeit-Signalen gewöhnlichen Aufbaus. Demzufolge sind elektrisches Feld und Ladungsträgerverteilung in der organischen Schicht unbekannt. Wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist, ergibt sich eine Stromtransiente mit einem lokalen Maximum, wie es sonst aus Flugzeitmessungen mit Laser-Intensitäten größer den Intensitäten des Kleinsignalfalls bekannt ist [96]. Dieses lokale Maximum unterscheidet sich jedoch vom Maximum des transienten, raumladungsbegrenzten Stromes, da es ebenfalls bei sehr niedrigen Laser-Intensitäten bestehen bleibt. Diese Besonderheit ist der Existenz des hohen



**Abbildung 5.9:** Lochstromtransienten von unipolaren, lochdominierten Bauteilen mit dem Aufbau ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(2500 nm)/Au vor (geschlossene Symbole) und nach (offene Symbole) elektrischer Ermüdung für 72 Stunden mit konstanter Spannung von 300 V. Die Flugzeitmessungen wurden bei einem inneren elektrischen Feld von 600 kV/cm durchgeführt. Der Laser strahlte durch die halbtransparente Gold-Elektrode. Das Energieschema der Bauteile mit ausschließlich lochinjizierenden Kontakten ist im Einschub gezeigt.

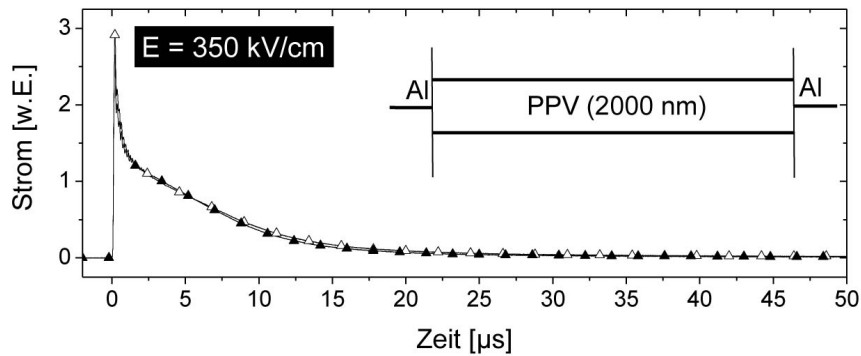
Injektionsstromes zuzuschreiben, also der während des Transits gleichzeitig ablaufenden ständigen Nachlieferung der Ladungsträger. Da elektrisches Feld und Ladungsträgerverteilung in der organischen Schicht unbekannt sind, werden die Transitzeiten und Beweglichkeiten für diesen Bauteiltyp nicht ermittelt.

Die durch einen Gleichstrom ständig injizierten Ladungsträger füllen die in der organischen Schicht vorhandenen Zustände partiell und schalten somit entscheidende tiefe Fallen aus. Eine durch Ermüdung hervorgerufene Entstehung tiefer Fallen würde somit verdeckt werden und wäre für ein solches Flugzeitexperiment unsichtbar. Aufgrund der Tatsache, dass sich der Injektions-Gleichstrom durch den elektrischen Betrieb jedoch nicht wesentlich veränderte, scheint in unipolaren, lochdominierten Bauteilen die Beständigkeit des Lochtransportes während des elektrischen Betriebes überzeugend.

#### 5.4.2 Elektrische Felder

Neben einem auf Lochströmen basierenden Ermüdungsmechanismus, der im vorangegangenen Abschnitt bereits ausgeschlossen wurde, könnten ebenfalls die während der Ermüdung hervorgerufenen inneren elektrischen Felder eine Ursache für die Veränderung der Lochtransport-Eigenschaften während der bipolaren, elektrischen Ermüdung darstellen. Zum Beispiel könnte durch elektrische Felder verursachter langsamer Ionentransport die Lochbeweglichkeit herabsetzen. Um die Richtigkeit dieser Annahme für die hier untersuchten PPV-basierten OLEDs zu überprüfen, wurden beidseitig der PPV-Schicht elektronen- und löcherblockierende Elektroden aus Aluminium eingeführt, um die Ladungsträgerinjektion während der elektrischen Ermüdung zu minimieren. Aufgrund dieser blockierenden Natur der Kontakte, wurden die aus einer angelegten Spannung von 150 V resultieren-





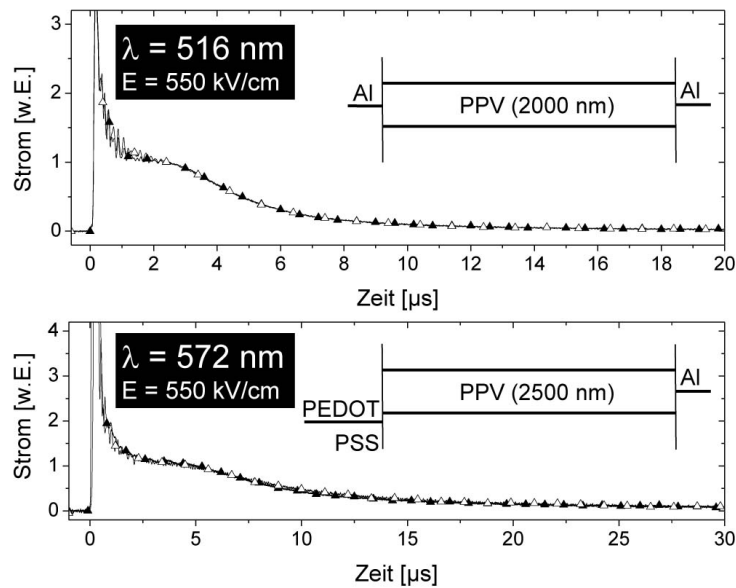
**Abbildung 5.10:** Lochstromtransienten von ladungsträgerblockierenden Bauteilen mit dem Aufbau Al/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(2000 nm)/Al vor (geschlossene Symbole) und nach (offene Symbole) elektrischer Ermüdung für 43 Stunden mit einem elektrischen Feld von 750 kV/cm. Die Flugzeitmessungen wurden bei einem inneren elektrischen Feld von 350 kV/cm durchgeführt. Der Laser strahlte durch die halbtransparente Aluminium-Elektrode. Das Energieschema der Bauteile mit blockierenden Kontakten ist im Einschub gezeigt.

den Stromdichten bei Schichtdicken von ungefähr  $2\mu\text{m}$  auf unter  $j = 80\text{ nA/cm}^2$  reduziert. Ein solches elektrisches Feld von 750 kV/cm wurde für 43 Stunden an das Bauteil angelegt. Wie in Abbildung 5.10 gezeigt ist, konnte in den herkömmlich verlaufenden Flugzeit-Signalen des Kleinsignalfalles vor (geschlossene Symbole) und nach Anlegen des elektrischen Feldes (offene Symbole) kein Unterschied ausgemacht werden. Also führt ein elektrisches Feld alleine nicht zu den nach bipolarer, elektrischer Ermüdung beobachteten Veränderungen im Lochtransport. Langsamer Ionentransport kann somit als Grund für die herabgesetzte Lochbeweglichkeit ausgeschlossen werden.

### 5.4.3 Exzitonen

Da in jedem bipolaren Bauteil die Rekombination der Ladungsträger zur Bildung von angeregten Molekülen führt, wäre es ebenfalls denkbar, dass diese Langzeit-Anregung während des Betriebes den organischen Halbleiter schädigen und somit die Bauteileigenschaften verändern könnte. Um zu untersuchen, ob angeregte Zustände verantwortlich für den gehemmten Lochtransport sein könnten, wurden (dicke) TOF-Teststrukturen Al/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV/Al und ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV/Al optisch ermüdet, indem sie durch das halbtransparente Aluminium mit unterschiedlichen Wellenlängen bestrahlt wurden. Die Bauteile waren währenddessen nicht kontaktiert, lagen also in Leerlaufbedingung vor. Deshalb wurden während dieser Bestrahlung keine Photoströme, aber eine wesentliche Exzitonendichte erzeugt. Für eine solche Bestrahlung wurden anorganische Leuchtdioden mit Emissions-Wellenlängen der jeweiligen Maxima bei  $\lambda = 516\text{ nm}$  und  $\lambda = 572\text{ nm}$  sowie Intensitäten von  $4,1\text{ mW/cm}^2$  und  $4,7\text{ mW/cm}^2$  ausgewählt. Das zuerst genannte





**Abbildung 5.11:** Lochstromtransienten von  $OC_8C_8$ -PPV bei einem inneren elektrischen Feld von 550 kV/cm, gemessen in zwei unterschiedlichen Bauteilen mit der Schichtenfolge Al/ $OC_8C_8$ -PPV(2000 nm)/Al (oben) bzw. ITO/PEDOT:PSS/ $OC_8C_8$ -PPV(2500 nm)/Al (unten) vor (offene Symbole) und nach (geschlossene Symbole) optischer Ermüdung. Während der Ermüdung leuchteten für mehrere Wochen anorganische LEDs (oben:  $\lambda = 516$  nm; unten:  $\lambda = 572$  nm) durch die halbtransparenten Aluminiumelektroden der nicht kontaktierten Bauteile.

Maximum liegt in der Fundamentalabsorption der verwendeten PPVs, während das zuletzt genannte Maximum an die Überschneidungsregion von Emission und Absorption angepasst ist. In Anbetracht der Tatsache, dass 60 % bis 80 % des von den LEDs ausgestrahlten Lichtes von den halbtransparenten Aluminium-Kathoden reflektiert wird, liegen die eingebrachten Intensitäten in einer ähnlichen Größenordnung wie die sonst im Innern der OLED generierte Lichtintensität (siehe dazu auch im Anhang die Details zur optischen Ermüdung, S. 91). In Abbildung A.1 im Anhang sind auch Absorptions- und Emissionsspektren der PPVs im Vergleich zu den Emissionsspektren der beiden zur optischen Ermüdung verwendeten anorganischen LEDs gezeigt. Aufgrund der starken Absorption bei Wellenlängen nahe der Fundamentalabsorption, wird vom Licht mit  $\lambda = 516$  nm bereits 90 % nach 80 nm der PPV-Schicht absorbiert bzw. 99 % nach 160 nm. Das Licht der LED mit  $\lambda = 572$  nm dringt tiefer in die organische Schicht ein. Hier werden 90 % erst nach 270 nm absorbiert, während 1 % des Lichtes sogar 550 nm tief in das Bauteil eindringt. Nachdem die Bauteile für einige Wochen mit jeweils einer der beiden LEDs bestrahlt wurden, konnte im Flugzeitexperiment ebenfalls keine Änderung in den Lochstromtransienten festgestellt werden, verglichen mit den Lochstromtransienten der unbestrahlten Bauteile. Dies ist in Abbildung 5.11 für beide Bauteilstrukturen bzw. beide Wellenlängen dargestellt (geschlossene Symbole: vor der Ermüdung; offene Symbole: nach der Ermüdung). Die alleinige

---

Existenz von Exzitonen scheint somit ebenfalls nicht für die schwerwiegende Degradation der Lochtransport-Eigenschaften im Betrieb der PPV-basierten OLEDs verantwortlich zu sein. Dieses Erkenntnis steht in Einklang mit Ergebnissen von Heil et al. [97]: Optisch ermüdete OLEDs zeigten vor allem bei Wellenlängen innerhalb der Fundamentalabsorption keine Degradation im Volumen der OLED, sondern nur an der Grenzfläche zwischen Polymer und ITO. Auch bei ihnen war somit der Lochtransport durch die Existenz der Exzitonen nicht beeinträchtigt.

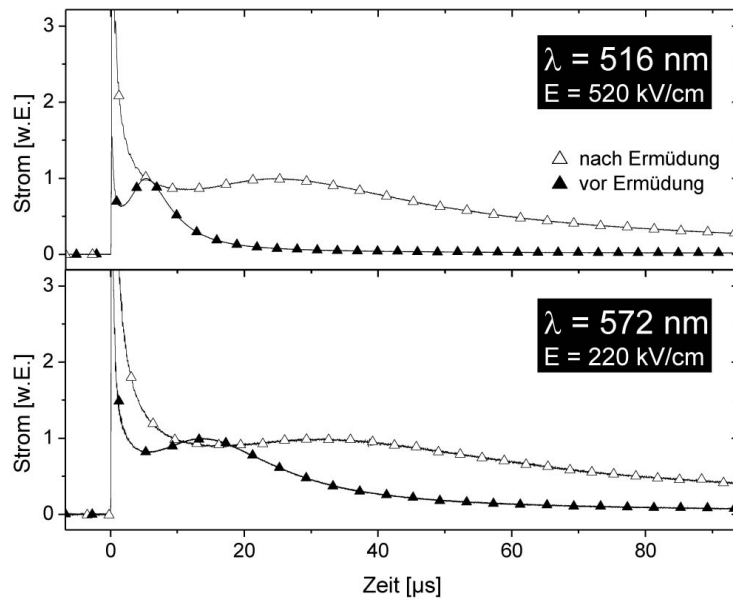
---

#### 5.4.4 Elektronen

---

Letztendlich kann der Ursprung der Ermüdung des Lochtransportes mit der Anwesenheit von Elektronen in Zusammenhang gebracht werden. Abgesehen von den untersuchten OLED-ähnlichen TOF-Bauteilen (Abschnitt 5.2) bzw. den OLEDs für die CELIV-Experimente (Abschnitt 5.3.2) waren in allen betrachteten Bauteilstrukturen und während aller durchgeführten Ermüdungsschritte keine oder nur wenige Elektronen anwesend. Keiner dieser Ermüdungsschritte führte zu einer Veränderung der Lochtransporteigenschaften, wie sie im bipolaren Bauteil aufgedeckt wurde. Um nun unabhängig von der Bauteilstruktur in der PPV-Schicht eine erhebliche Anzahl an Elektronen zu generieren, wurden die bereits eingeführten (dicken) unipolaren, lochdominierten Bauteile ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(>2000 nm)/Au durch den halbtransparenten Goldkontakt hindurch mit denselben LEDs wie im vorhergehenden Abschnitt beschienen ( $\lambda = 516$  nm und  $\lambda = 572$  nm). Diesmal wurden jedoch zusätzlich zu dieser Bestrahlung externe Spannungen von 300 V im Falle der 516 nm-LED und 100 V im Falle der 572 nm-LED angelegt. Dies führte zu einer zusätzlichen photoinduzierten Ladungsträgererzeugung aufgrund einer feldinduzierten Exzitonendissoziierung. Somit liegt der Unterschied zu einer rein optischen Bauteilermüdung unter Leerlaufbedingungen oder einer rein elektrischen Ermüdung durch Anlegen eines lochdominierten Gleichstromes in derselben Bauteilkonfiguration lediglich in der zusätzlichen Anwesenheit von Elektronen in einem größeren Volumenanteil. Für beide Wellenlängen wurden die Bauteile 22 Stunden lang ermüdet, was in beiden Fällen zu Photostromdichten in einer Größenordnung von ungefähr  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  führte.

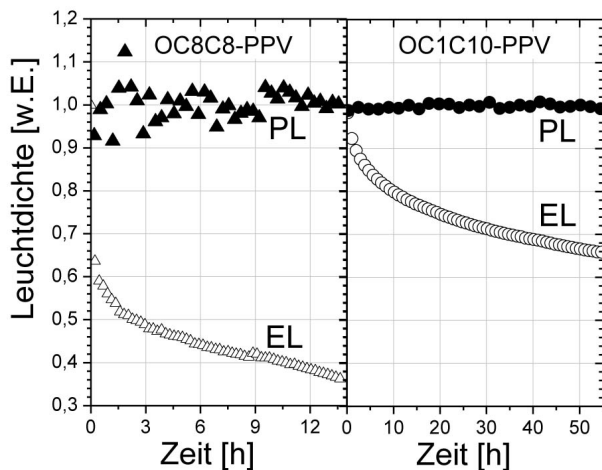
Für die Bestrahlungs-Wellenlänge von 516 nm und einem elektrischen Feld von 520 kV/cm sind die Lochstromtransienten vor und nach einer solchen Ermüdungsvariante in Abbildung 5.12 oben aufgezeigt. Für eine Bestrahlung mit 572 nm sind die Lochstromtransienten im unteren Graphen zu sehen. Diesmal wurden die Ladungsträger mit einem elektrischen Feld von 220 kV/cm aus der PPV-Schicht herausgezogen. In beiden Fällen kann eine Veränderung der Lochtransiente ermittelt werden. Die lokalen Maxima, welche sich als charakteristisch für die Lochstromtransienten lochdominierter Bauteile herausgestellt haben, sind nach der Ermüdung (offene Symbole) verbreitert und hin zu längeren Zeiten



**Abbildung 5.12:** Lochstromtransienten von  $OC_8C_8$ -PPV, gemessen in zwei unterschiedlichen Bauteilen mit der Schichtenfolge ITO/PEDOT:PSS/ $OC_8C_8$ -PPV(2000 nm)/Au vor (offene Symbole) und nach (geschlossene Symbole) Ermüdung. Oben: Flugzeitmessungen bei einem inneren elektrischen Feld von 520 kV/cm. Während der Ermüdung für 22 Stunden war eine äußere Spannung von 300 V angelegt, während eine grüne LED ( $\lambda = 516$  nm) durch die halbtransparente Goldelektrode strahlte. Unten: Flugzeitmessungen bei einem inneren elektrischen Feld von 220 kV/cm. Während der Ermüdung für 22 Stunden war eine äußere Spannung von 100 V angelegt, während eine gelb-grüne LED ( $\lambda = 572$  nm) durch die halbtransparente Gold-elektrode strahlte. Alle Kurven wurden auf die Höhe ihrer lokalen Maxima normiert.

verschoben. Dies weist darauf hin, dass die Lochtransporteigenschaften durch diese Ermüdungsmethode beeinträchtigt wurden. Die Tatsache, dass eine Änderung im Lochtransport ebenfalls durch Bestrahlung mit 572 nm aufgetreten ist, gibt einen Hinweis, dass Selbstabsorption eine entscheidende Rolle in der rein elektrischen, bipolaren Ermüdung realer OLEDs spielt. Denn diese Wellenlänge befindet sich direkt im Überschneidungsbereich von Emissions- und Absorptionsspektrum der verwendeten PPVs. Das Licht, das in Dünnschicht-OLEDs durch Ladungsträgerrekombination und durch strahlenden Zerfall von Exzitonen erzeugt wird, wird beim Durchqueren der emittierenden Schicht nach und nach re-absorbiert. Da die Eindringtiefe des Lichtes generell sehr viel größer ist als die Weite der Rekombinationszone, ist eine Schädigung der gesamten PPV-Schicht wahrscheinlicher als eine nur lokal ablaufende Degradation inmitten des sehr schmalen elektronendominierten Bereiches der OLED.

Trotzdem werden während der Ermüdung nur wenige der PPV-Moleküle zerstört. Dies wird an der Entwicklung der Photolumineszenz-Intensität verdeutlicht, welche *in-situ* während des Betriebes zweier Dünnschicht-OLEDs (Schichtdicken von 130 nm) aus  $OC_8C_8$ - und  $OC_{10}C_{10}$ -PPV gemessen wurde. Das Ergebnis hierzu ist in Abbildung 5.13



**Abbildung 5.13:** Entwicklung von Photolumineszenz (geschlossene Symbole) und Elektrolumineszenz (offene Symbole) während des elektrischen Betriebes von OLEDs aus OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV (Dreiecke, links) und OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV (Kreise, rechts) mit Schichtdicken von 130 nm. PEDOT:PSS und Calcium fungierten als Elektroden. Die Bauteile wurden unter konstanter Stromdichte von  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  für OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> und  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  für OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub> betrieben. Die Intensitäten von Photo- und Elektrolumineszenz wurden auf deren Anfangswerte normiert.

zu sehen. Die OLEDs wurden unter konstanten Stromdichten von  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  für OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> und  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$  für OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub> elektrisch ermüdet. Nach zwölf Stunden betrug die Elektrolumineszenz-Intensität der OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-OLED nur noch 40 % ihres anfänglichen Wertes, während die sanfter ermüdete OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-OLED nach 50 Stunden noch mit einer Intensität von 60 % leuchtete. Allerdings blieb die Intensität der Photolumineszenz in beiden Fällen unverändert. Die Zerstörung eines großen Anteils von PPV-Molekülen während des elektrischen Betriebes scheint somit unwahrscheinlich.

#### 5.4.5 Elektrische Leistung

Dass der Lochtransport durch das Einbringen elektrischer Leistung verändert werden kann, ist ebenfalls eine mögliche Überlegung. Elektrischer Betrieb kann jedoch ohne das Einbringen elektrischer Leistung in das Bauteil nicht stattfinden. Somit kann auch elektrische Ermüdung nicht unabhängig von elektrischer Leistung untersucht werden. Wenn jedoch unter gleicher Leistung betriebene Bauteile nur wegen ihrer unterschiedlichen Bauteilstrukturen im einen Fall eine Änderung der Lochbeweglichkeit hervorrufen, im anderen Fall nicht, kann die Leistung als Ursache dafür sofort ausgeschlossen werden. In Tabelle 5.4 sind zur besseren Vergleichbarkeit alle in diesem Kapitel vorgestellten, an Bauteilen mit dicker PPV-Schicht durchgeführten Ermüdungsschritte aufgeführt. Sowohl die Ermüdung durch Lochströme als auch die Ermüdung durch Elektronen erfolgten beide bei einer konstanten Leistung von 1,5 mW. Der kürzer verlaufene Betrieb im Fall der „Elektronenermüdung“ führte jedoch zu einer deutlichen Veränderung der Lochstromtransienten im Flugzeitexperiment. Im Fall des länger andauernden Betriebes der „Lochstromermüdung“ waren die TOF-Signale davor und danach unverändert. Auch der Vergleich zweier anderer Ermüdungsschritte führt zum selben Erkenntnis, dass die elektrische Leistung nicht die Ursache für den veränderten Lochtransport darstellen kann: Die bipolare Ermüdung mit

Struktur / Art der Ermüdung	$U$ [V]	$j$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$P_{\text{max}}$ [mW]	$t$ [h]	Änderung in $\mu_h$ / TOF-Signal
bipolar	100	0,18–0,05	0,0018	18	ja
bipolar	150–270	10 000	270	3	ja
Lochströme	300	50	1,5	72	nein
E-Feld	150	0,08	0,0012	43	nein
Elektronen	300	50	1,5	22	ja

**Tabelle 5.4:** Auflistung aller Ermüdungsschritte, die an Bauteilstrukturen mit dicken PPV-Schichten durchgeführt wurden. Aufgezeigt sind neben Bauteilstruktur und somit Art der Ermüdung ebenfalls diverse Ermüdungsparameter: Spannung  $U$ , Stromdichte  $j$ , die maximale Leistung  $P_{\text{max}}$ , die Dauer der Ermüdung  $t$ . Die letzte Spalte zeigt auf, ob die Ermüdung eine Änderung der Lochbeweglichkeit bzw. eine Änderung des TOF-Signals herbeigeführt hat.

einer Leistung von maximal  $1,8\mu\text{W}$  führte bereits nach 18 Stunden zu einem degradierten Lochtransport, die ähnliche Leistung ( $1,2\mu\text{W}$ ) richtete bei Ermüdung durch ein elektrisches Feld für 43 Stunden jedoch keinen Schaden an. Als Grund für die Degradation des Lochtransportes kommt die elektrische Leistung somit nicht in Frage. Es ist jedoch zu vermuten, dass eine hohe elektrische Leistung eine aus anderen Gründen ablaufende Ermüdung beschleunigt. Hiermit wurde in Abschnitt 5.2 bereits die sehr schnelle Ermüdung der unter konstanter Stromdichte betriebenen dicken TOF-Strukturen begründet.

## 5.5 Diskussion

Das korrelierte Gauß'sche Unordnungsmodell (CDM) liefert eine adäquate Beschreibung für den Ladungstransport in PPVs [12]. Wie anhand von Formel 2.5 (S. 10) zu sehen ist, führt eine größere Unordnung (also ein größeres  $\hat{\sigma}$ ) zu einer kleineren Nullfeldbeweglichkeit  $\mu^*$ . Außerdem steigt bei größerem Unordnungsparameter durch einen größeren Feldfaktor  $\gamma$  ebenfalls die Feldabhängigkeit. Dass nach elektrischer Ermüdung in PPV-basierten OLEDs sowohl die Nullfeldbeweglichkeit erniedrigt als auch die Feldabhängigkeit verstärkt sind, konnte bereits in Abschnitt 5.2 gezeigt werden. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass eine kritische Veränderung innerhalb der Zustandsdichteverteilung durch elektrischen Betrieb veranlasst wird. Unter der Annahme, dass der zwischenmolekulare Abstand der drei hier verwendeten PPV-Derivate im unermüdeten Zustand  $a = 1,2\text{ nm}$  beträgt [12], konnte mit Hilfe von Formel 2.3 die durch elektrischen Stress verursachte Entwicklung des Gauß'schen Unordnungsparameters  $\sigma$  und des zwischenmolekularen Abstands  $a$  anhand der Ergebnisse des Flugzeitexperimentes (siehe Abb. 5.2) nachgebildet werden. In Abbildung 5.14 sind die Anpassungen an die Messergebnisse (Symbole) durch durchgezogene Linien verdeutlicht. Im Falle von  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV rief der elektrische Betrieb eine Änderung in  $\sigma$  von  $57\text{ meV}$  zu  $115\text{ meV}$  hervor, während sich der zwischen-

	$\mu_{\infty}$ in $\text{cm}^2/\text{Vs}$	$\sigma$ in meV	$a$ in nm
OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub> frisch	$2,3 \times 10^{-4}$	57	1,2
OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub> ermüdet	$2,3 \times 10^{-4}$	115	1,9
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub> frisch	$1,38 \times 10^{-4}$	86	1,2
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub> ermüdet 1	$1,38 \times 10^{-4}$	94	1,2
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub> ermüdet 2	$1,38 \times 10^{-4}$	108	1,9

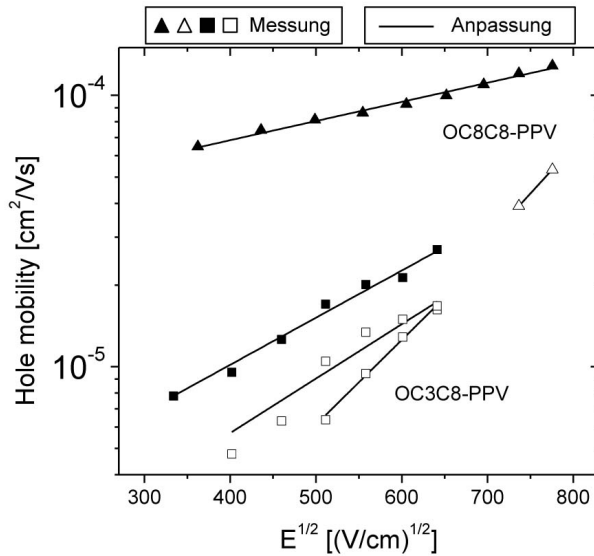
**Tabelle 5.5:** Nullfeldbeweglichkeit  $\mu_{\infty}$ , Breite der Zustandsdichteverteilung  $\sigma$  und zwischenmolekularer Abstand  $a$  für die PPV-Derivate OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> und OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub> im frischen und ermüdeten Zustand. Die Werte wurden anhand der Feldabhängigkeiten aus Abbildung 5.2 unter Verwendung von Formel 2.3 ermittelt. Für den zwischenmolekularen Abstand im frischen Material wurde  $a = 1,2 \text{ nm}$  angenommen [12].

molekulare Abstand auf  $a = 1,9 \text{ nm}$  vergrößerte. Für die beiden Ermüdungsschritte der OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub>-basierten OLED-ähnlichen TOF-Strukturen veränderte sich  $\sigma$  von 86 meV im frischen Bauteil zu 94 meV und 108 meV nach dem elektrischen Betrieb. Gleichzeitig blieb der zwischenmolekulare Abstand zuerst unverändert, während er sich im zweiten Ermüdungsschritt ebenfalls auf  $a = 1,9 \text{ nm}$  erhöhte. Zur Übersicht sind diese Ergebnisse neben den ebenfalls berechneten materialspezifischen Nullfeldbeweglichkeiten  $\mu_{\infty}$  in Tabelle 5.5 für die beiden PPV-Derivate OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub> und OC<sub>3</sub>C<sub>8</sub> zusammengefasst.

Eine so wesentliche Veränderung in der effektiven Breite  $\sigma$  der Zustandsdichteverteilung kann bei gleichzeitiger Zerstörung nur eines sehr geringen Anteils der Moleküle lediglich durch die Erzeugung sehr tiefer Fallen erreicht werden. Dies wurde auch von Fleißner et al. [98] gezeigt. Hier führten absichtlich eingebrachte Fallenzustände während der Flugzeitexperimente zu einer erhöhten Transitzeit und einer stärker ausgeprägten Dispersivität der Stromtransienten, sogar für sehr geringe Dichten der Fallenzustände im Promillebereich. Nichtsdestoweniger muss eine Verbreiterung der Zustandsdichteverteilung im PPV aufgrund elektrischen Betriebes noch experimentell bewiesen werden, zum Beispiel durch temperaturabhängige Flugzeitexperimente oder Hochtemperatur-TSC-Messungen.

Die Messung thermisch stimulierter Ströme im Temperaturbereich bis 300 K wurde im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt und ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Da wegen des Probeneinbaus an Luft für die TSC-Messungen Calcium-Kontakte nicht praktikabel sind, wurden die Messungen an Strukturen mit ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(200 nm)/Al durchgeführt. Um das eher unipolare Bauteil trotzdem realistisch zu ermüden, strahlte neben einer angelegten konstanten Spannung von 10 V ebenfalls eine LED mit  $\lambda = 516 \text{ nm}$  durch das halbtransparente Aluminium, was in einer Stromdichte von  $13 \text{ mA/cm}^2$  resultierte, die nach 22 Stunden auf  $2 \text{ mA/cm}^2$  abgefallen war. Beiden Messungen (vor und nach dem Ermüdungsschritt) ging ein fünfminütiges optisches Laden bei 80 K mit einer Wellenlänge von 400 nm voraus. Optisches Laden und späteres Aufheizen mit einer Rate von 10 K/min erfolgten unter einer angelegten Sperrspannung von  $-0,3 \text{ V}$ .

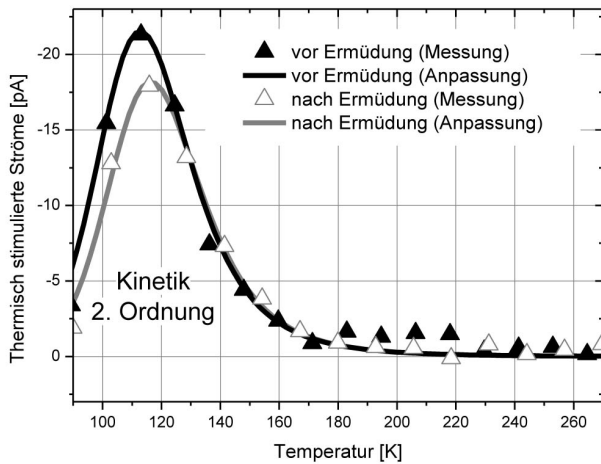




**Abbildung 5.14:** Anhand der Flugzeitmessungen ermittelte Lochbeweglichkeiten über der Wurzel des elektrischen Feldes von  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  (Dreiecke) und  $\text{OC}_3\text{C}_8\text{-PPV}$  (Quadrate) vor (geschlossene Symbole) und nach (offene Symbole) elektrischer Ermüdung. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Anpassungen mit Hilfe von Formel 2.5 an die Messdaten. Alle aus den Anpassungen ermittelten Werte für die Breite der Zustandsdichteverteilung  $\sigma$  und den zwischenmolekularen Abstand  $a$  sind Tabelle 5.5 zu entnehmen.

Das Maximum um 230 K erscheint in diesen TSC-Spektren nicht (vergleiche Abbildungen 4.14 und 5.15). Einziger Unterschied zwischen den Messungen an lang synthetisiertem  $\text{OC}_8\text{C}_8\text{-PPV}$  aus Abschnitt 4.3.4 (ohne Bromvinyl-Defekt) und den hier gezeigten Messungen am frischen Material ist der Schichtaufbau: im Gegensatz zu den früher gezeigten Messungen befindet sich für diese TSC-Messungen noch eine Schicht PEDOT:PSS zwischen ITO und PPV, um dem realen Bauteil möglichst nahe zu kommen. In Abschnitt 4.3.4 wurde vermutet, dass die zugrunde liegende monoenergetische Haftstelle durch direkten Kontakt zwischen ITO und PPV entsteht und somit durch das PEDOT:PSS verhindert wird. Eine Anpassung der Maxima um 112 K mit Hilfe der Formel für Kinetik zweiter Ordnung (Wiedereinfang, Gleichung 3.6) liefert gute Übereinstimmungen zu den Messwerten. Unter erneuter Vermutung, dass das Maximum bei 112 K bereits unabhängig von der Ladetemperatur ist [40] (dies gilt es noch zu bestätigen), wurden auch diesmal monoenergetische Fallenzustände angenommen. Im frischen  $\text{OC}_8\text{C}_8$  beträgt die ermittelte Fallentiefe  $\Delta E_{\text{vorher}} = 84,7 \text{ meV} \pm 1,1 \text{ meV}$ , welche dem beobachteten Wert aus früher gezeigten Messungen sehr nahe kommt (vergleiche dazu Abbildung 4.14 sowie Tabelle 4.1). Nach der Ermüdung ist diese monoenergetische Falle leicht zu „tieferer“ Lage hin verschoben:  $\Delta E_{\text{nachher}} = 89,6 \text{ meV} \pm 0,9 \text{ meV}$ . Diese Entdeckung geht zwar mit der Annahme einer breiteren effektiven Zustandsdichte nach elektrischem Betrieb einher, doch es bleibt zu bedenken, dass die energetische Verschiebung dieser ohnehin sehr flachen monoenergetischen Falle nur sehr geringfügig ausfällt. Es ist anzunehmen, dass durch die elektrische Ermüdung sehr tiefe Fallen erzeugt werden, aus denen die Ladungsträger erst oberhalb von 300 K thermisch befreit werden können. Dieser Temperaturbereich ist jedoch mit dem verwendeten TSC-Aufbau nicht zugänglich. Spezielle Hochtemperatur-TSC-Messapparaturen könnten Abhilfe schaffen.

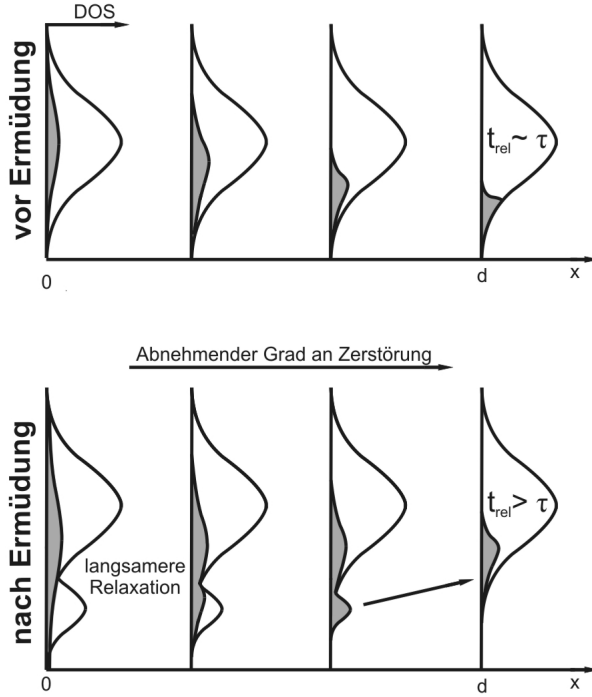




**Abbildung 5.15:** Thermisch stimulierte Ströme vor (gefüllte Dreiecke) und nach (offene Dreiecke) durchgeführter Ermüdung an Bauteilen mit der Struktur ITO/PEDOT:PSS/OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV(200 nm)/Al. Die Fallen wurden bei einer Temperatur von 80 K und einer Wellenlänge von 400 nm bei einer angelegten Spannung von  $-0,3\text{ V}$  optisch geladen. Nach einer Wartezeit von fünf Minuten erfolgte das Aufheizen mit einer Rate von  $10\text{ K/min}$  unter der gleichen Spannung. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Anpassungen an die durch Symbole angedeuteten Messdaten. Die 22-stündige Ermüdung erfolgte unter Anlegen einer konstanten Spannung von  $10\text{ V}$ , während eine LED mit  $\lambda = 516\text{ nm}$  durch das halbtransparente Aluminium leuchtete.

Im Allgemeinen geht eine Verbreiterung der Zustandsdichteverteilung auch mit einer größeren Dispersivität des Transportes einher [9, 49, 98, 99]. In einer verbreiterten DOS brauchen die photogenerierten Ladungsträger länger bis sie durch Relaxation das thermische Gleichgewicht erreicht haben [49]. Dies ist in Abbildung 5.16 schematisch für die im Flugzeitexperiment durch Laseranregung photogenerierten Ladungsträger verdeutlicht. Oben ist zuerst die Relaxation der Ladungsträger in einem unermüdeten Bauteil mit schmaler Zustandsdichteverteilung gezeigt, wie bereits aus Abb. 3.7 bekannt. Nach Verbreiterung, also nach elektrischem Betrieb des Bauteils (siehe unteres Schema) dauert die vollständige Relaxation der Ladungsträger länger, weil die zu überwindenden Energieunterschiede zugenommen haben. Während des gesamten Relaxationsprozesses verringert sich die mittlere Ladungsträrgeschwindigkeit nach und nach immer mehr, was zu einer mit der Zeit immer stärker abfallenden Stromdichte führt. Solange die photogenerierten Ladungsträger während des gesamten Transits durch die TOF-Schicht nicht vollständig relaxiert sind, wird dispersiver Transport vorliegen. Hinzu kommt durch die Ermüdung eine schätzungsweise entlang des Transits abnehmende Breite der Zustandsdichteverteilung, welche den Ladungstransport zusätzlich behindert. Der Grad an Zerstörung korreliert nämlich mit dem Reabsorptions-Prozess innerhalb der OLED und nimmt somit mit zunehmendem Abstand von der lichtemittierenden Rekombinationszone ab.

Als Konsequenz kann durch Verbreiterung der Zustandsdichteverteilung, also durch Vergrößerung des die DOS charakterisierenden Gauß'schen Unordnungsparameters  $\hat{\sigma}$ , ein Übergang von nichtdispersivem, Gauß'schem Transport zu dispersivem Transport her-



**Abbildung 5.16:** Schema der Ladungsträgerrelaxation innerhalb der Zustandsdichteverteilung nach Ladungsträgergeneration durch Laseranregung (an der Stelle  $x = 0$ ) während eines Flugzeitexperimentes. Das obere Schema zeigt den Relaxationsprozess in einem unermüdeten Bauteil. Nach elektrischem Betrieb (unteres Schema) ist die Zustandsdichte (DOS) verbreitert, was zu einem länger andauernden Relaxationsprozess führt. Zusätzlich dazu verschmälert sich die DOS entlang des Ladungsträgertransits durch einen abnehmenden Grad an Zerstörung.

beigeführt werden. Movaghar et al. [100, 101] setzten aufgrund des Vergleiches von Relaxations- und Transitzeiten einen kritischen Unordnungsparameter  $\sigma_c$  fest, der den Übergang zwischen nicht-dispersivem und dispersivem Transport folgendermaßen definiert:

$$\frac{\sigma_c}{k_B T} = 1,22 \sqrt{\ln \left[ \frac{6k_B T d}{q a^2 E} \right]} \quad (5.1)$$

Für die in Abschnitt 5.2 verwendeten Strukturen und während der Flugzeitmessungen erlangten internen elektrischen Felder liegt die kritische Breite der Zustandsdichte bei Raumtemperatur somit im Bereich von 90 meV. Unter Berücksichtigung der Entwicklung von  $\sigma$  während des Ermüdungsprozesses (siehe Tabelle 5.5) ist ein Übergang zu dispersivem Transport während des elektrischen Betriebes offenkundig.

## 5.6 Fazit

Die Lochtransporteigenschaften wurden in PPV-basierten OLED-ähnlichen Strukturen vor und nach elektrischem Betrieb mit Hilfe der Flugzeitmessmethode untersucht. Für alle verwendeten PPV-Derivate konnten eine Erniedrigung der Lochbeweglichkeit, ein Anstieg der Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit und ein Übergang zu stärker dispersivem Lochtransport durch elektrische Ermüdung nachgewiesen werden. Die Anwendung des gebräuchlichen korrelierten Gauß'schen Unordnungsmodells auf die Transporteigenschaften

---

dieser PPV-basierten Materialien suggeriert die Vergrößerung des Unordnungsparameters und somit die Verbreiterung der Zustandsdichteverteilung durch elektrische Ermüdung. Flugzeitexperimente an verschiedenen PPV-basierten Bauteilstrukturen konnten in Verbindung mit unterschiedlichen Varianten von elektrischer und optischer Ermüdung zeigen, dass die Anwesenheit von Elektronen nötig ist, um den Lochtransport zu verändern. Dies ist überraschend, da die meisten der PPV-basierten OLEDs lochdominiert sind und somit in ihnen ein beachtliches Volumen frei von Elektronen vorliegen sollte. Durch vergleichbares optisches Ermüden von lochdominierten Bauteilen konnte ein Reabsorptionsprozess simuliert werden, der in der gesamten PPV-Schicht vermehrt Elektronen bereitstellt. Außerdem konnte der Beweis vollzogen werden, dass sich diese Resultate auf herkömmliche Dünnschicht-OLEDs übertragen lassen. Für den Ermüdungsprozess PPV-basierter OLEDs sind die Ergebnisse dieses Kapitels höchst relevant.

---

## 6 Zusammenfassung

---

Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zur Aufklärung der Degradationsmechanismen in PPV-basierten OLEDs zu leisten. Hierbei lag der Fokus auf zwei unterschiedlichen Ermüdungsphänomenen: Zum einen wurde ein struktureller Defekt innerhalb des Polymers auf seine negative Wirkung bezüglich Effizienz und Lebensdauer von OLEDs analysiert, zum anderen war der Einfluss der intrinsischen Ermüdung auf die Transporteigenschaften in PPVs Gegenstand der Untersuchungen.

Die Aufklärung der Reaktionmechanismen der Gilch-Synthese führte zur Erkenntnis, dass eine nicht vollständig verlaufene Dehydrohalogenierung zu Halogenvinyl-Defekten im erzeugten Polymer führt. Die Anzahl der Defekte kann durch eine Verlängerung der Synthesedauer reduziert werden. Eine genaue Untersuchung der Bauteileigenschaften von OLEDs mit halogenreichem und -armem PPV legte einen ausgeprägten negativen Einfluss des Halogendefektes auf die Funktionsweise der PPV-basierten OLEDs offen. Luminanz-Effizienz und Lebensdauer der defektreichen OLEDs sind limitiert.

Flugzeitmessungen wurden an bromarmen und bromreichen Bauteilen durchgeführt und sowohl Strom-Spannungs- als auch Lumineszenz-Spannungs-Kennlinien genau analysiert. In Verbindung mit der Halogenverteilung im Querschnitt der OLED, welche durch die Sekundärionen-Massenspektrometrie ermittelt wurde, konnte schließlich der Ermüdungsmechanismus durch den Bromvinyl-Defekt aufgedeckt werden: Zum einen hat der Bromdefekt einen negativen Einfluss auf die Funktionsfähigkeit frischer Bauteile. Das Halogen wirkt hierbei als Lumineszenz-Löcher und reduziert die Lichtausbeute. Außerdem kann das Brom bereits im frisch hergestellten Bauteil durch Einfang eines freien Elektrons als Halogen-Anion abgespalten werden und treibt im elektrischen Feld zur Kathode. Diese wird durch Bildung eines Salzes bereits bei der Bauteilherstellung geschädigt, was die Elektroneninjektion und somit die gesamte Funktionalität bereits beim ersten Betrieb beeinträchtigt. Zum anderen hat der Bromdefekt einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer: Für die rasante Ermüdung bromreicher PPV-Dioden scheint die Anode verantwortlich, welche durch Bildung von Indium- oder Zinnhalogenid geschädigt wird. Im elektrischen Feld driftet während des Betriebes das im Volumen abgespaltene Brom-Anion an die Anode.

Es konnte gezeigt werden, dass der in dieser Arbeit untersuchte Bromvinyl-Defekt einen größeren Einfluss auf die Bauteileigenschaften von OLEDs hat als der bekanntere und in der Vergangenheit ausführlicher erforschte Tolan-Bisbenzyl-Defekt.

Schließlich wurden die Lochtransporteigenschaften von bromarmen PPVs vor und nach

---

elektrischem Betrieb untersucht. Hierbei ermöglichten OLED-ähnliche Strukturen mit vergleichsweise dicken PPV-Schichten die Durchführung von Flugzeitmessungen an unter realen Bedingungen betreibbaren Bauteilen. Durch Vergleich mit CELIV-Experimenten an echten OLEDs und durch theoretische Simulation konnte bewiesen werden, dass sich folgende Ergebnisse der Flugzeitexperimente auf Dünnschicht-OLEDs übertragen lassen: elektrische Ermüdung führt für alle verwendeten PPV-Derivate zu einer Erniedrigung der Lochbeweglichkeit, einem Anstieg der Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit und einem Übergang zu stärker dispersivem Lochtransport. Eine mögliche Ursache für diese Veränderungen konnte durch Anwendung des korrelierten Gauß'schen Unordnungsmodells aufgedeckt werden: Es scheint, dass durch elektrische Ermüdung der Unordnungsparameter der PPV-basierten Materialien vergrößert und somit die Zustandsdichteverteilung verbreitert werden. Abschließend wurden unterschiedliche Varianten von elektrischer und optischer Ermüdung an verschiedenen PPV-basierten Bauteilstrukturen durchgeführt. Flugzeitexperimente vor und nach diesen Ermüdungsschritten zeigten, dass für eine Veränderung des Lochtransportes die Anwesenheit von Elektronen nötig ist. Reabsorptionsprozesse stellen in der gesamten PPV-Schicht vermehrt Elektronen bereit und bilden somit die Grundlage für die Degradation des Lochtransportes. Somit konnte ein wichtiger Mechanismus der intrinsischen Bauteilermüdung aufgedeckt werden.

---

## Anhang

---

---

### Details zur theoretischen Simulation

---

Zur Simulation von Transporteigenschaften in organischen Bauteilen, z.B. zur Ermittlung der Lage der Rekombinationszone (siehe Abschnitt 5.3.1), wurde ein eindimensionales Drift-Diffusions-Modell angewendet. Dieses beschreibt die Injektion und den Ladungstransport in OLEDs, Details sind den Veröffentlichungen [94] und [95] zu entnehmen. Die räumliche Verteilung der Ladungsträgerdichten von Elektronen  $n(x)$  und Löchern  $p(x)$  wurde ebenso wie das elektrische Feld  $E$  unter Berücksichtigung der Rekombination von Elektronen und Löchern durch folgendes System aus Gleichungen beschrieben:

$$p'(x)E(x) + p(x)E'(x) - \frac{k_B T}{e} p''(x) = -\frac{B}{\mu_h} R [p(x)n(x) - n_i^2] \quad (\text{A.1})$$

$$n'(x)E(x) + n(x)E'(x) + \frac{k_B T}{e} n''(x) = \frac{B}{\mu_e} R [p(x)n(x) - n_i^2] \quad (\text{A.2})$$

$$E'(x) = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} [p(x) - n(x)] \quad (\text{A.3})$$

Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $e$  die Elementarladung,  $\mu_e$  und  $\mu_h$  sind die Ladungsträgerbeweglichkeiten für Elektronen und Löcher,  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und  $\epsilon_r$  die relative Permittivität des organischen Materials. Die rechten Seiten der Gleichungen A.1 und A.2 beschreiben den Rekombinationsprozess, bei dem der dimensionslose Parameter  $R$  die Stärke der Rekombination kontrolliert.  $R = 0$  steht für nicht existente Rekombination,  $R = 1$  repräsentiert den Fall vollständiger Rekombination. Der Koeffizient der Langevin-Rekombination  $B$  kann Gleichung 4.3 (S. 55) entnommen werden. Die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i$  kann über  $n_i^2 = N_e N_h \exp(-E_G/k_B T)$  beschrieben werden [102, 103], wobei  $N_e$  und  $N_h$  die absolute Anzahl an verfügbaren Zuständen in Leitungs- bzw. Valenzband darstellt.  $E_G$  ist die Energie der Bandlücke des organischen Halbleiters.

Unter der Voraussetzung, dass keine Grenzflächenladungen und Dipolschichten an den Elektrode/Organik-Grenzflächen auftreten, können dielektrische Verschiebung und elek-

trochemisches Potential im gesamten Bauteil als stetig angenommen werden. Aus dieser Stetigkeit ergeben sich folgende nichtlineare Randbedingungen für die Gleichungen A.1, A.2 und A.3:

$$\ln \left[ \frac{n(\pm d/2)}{N_e} \right] + \frac{\Delta_e^\pm}{k_B T} \mp \frac{l_{TF}^\pm e}{k_B T} \left[ \frac{\epsilon_r}{\epsilon^\pm} E \left( \pm \frac{d}{2} \right) - \frac{j}{\sigma^\pm} \right] = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\ln \left[ \frac{p(\pm d/2)}{N_h} \right] + \frac{\Delta_h^\pm}{k_B T} \pm \frac{l_{TF}^\pm e}{k_B T} \left[ \frac{\epsilon_r}{\epsilon^\pm} E \left( \pm \frac{d}{2} \right) - \frac{j}{\sigma^\pm} \right] = 0 \quad (\text{A.5})$$

Größen mit Index  $\pm$  beziehen sich entsprechend auf die linke ( $x < -d/2$ ) beziehungsweise rechte ( $x > d/2$ ) Elektrode.  $\Delta^\pm$  bezeichnen die Barrierenhöhen,  $\sigma^\pm$  die spezifischen Leitfähigkeiten und  $\epsilon^\pm$  die relativen Permittivitäten der Elektroden. Die elektrodenspezifische Thomas-Fermi-Länge  $l_{TF}$  beschreibt die Eindringtiefe des Feldes in die Elektroden und konnte für das Gleichgewicht als folgende Beziehung eingeführt werden:

$$l_{TF}^\pm = \left( \frac{2\epsilon_0 \epsilon^\pm \kappa_\infty^\pm}{3e^2 n_\infty^\pm} \right)^{1/2} \quad (\text{A.6})$$

$n_\infty^\pm$  und  $\kappa_\infty^\pm$  sind die Ladungsträgerdichten und chemischen Potentiale innerhalb der Elektroden, weit entfernt vom Kontakt und unter Gleichgewichtsbedingungen. Als letzte Randbedingung diene die Stromdichte an einer der Grenzflächen (hier:  $x = -d/2$ ), welche im stationären Zustand im gesamten System konstant bleibt:

$$\begin{aligned} j = & e\mu_e n(-d/2) \cdot E(-d/2) + k_B T \mu_e n'(-d/2) \\ & + e\mu_h p(-d/2) \cdot E(-d/2) - k_B T \mu_h p'(-d/2) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$



---

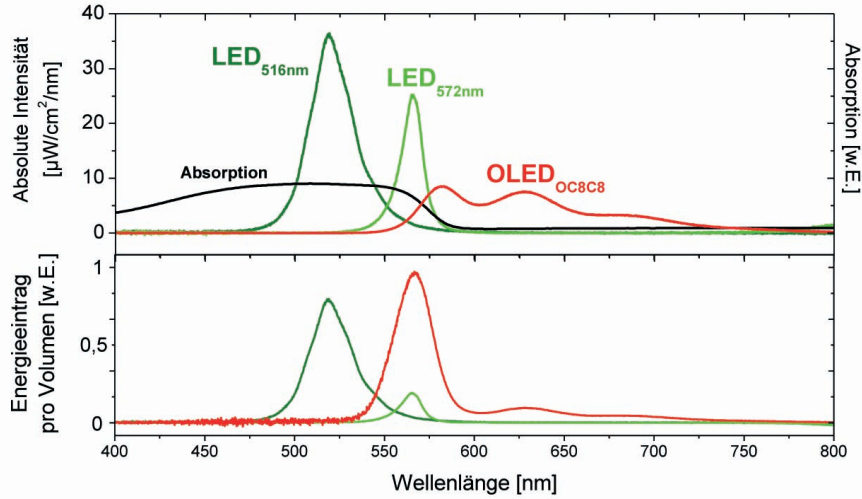
## Details zur optischen Ermüdung

---

Für die optische Ermüdung der OLEDs (siehe Abschnitte 5.4.3 und 5.4.4) wurden kommerzielle anorganische LEDs mit Wellenlängen von 516 nm und 572 nm verwendet, welche durch die semitransparenten Kathoden der organischen Bauteile leuchteten. In Abbildung A.1 sind oben die absolut emittierten Intensitäten der anorganischen LEDs abzüglich der Reflexion durch die semitransparenten Kathoden der zu ermüdenden Bauteile aufgetragen (dunkel- und hellgrüne Linien). Diese Reflexion liegt im verwendeten Wellenlängenbereich zwischen 60 % und 80 %. Die Wellenlänge der grünen LED (516 nm, dunkelgrüne Linie) liegt in der Fundamentalabsorption der drei PPV-Derivate, die Wellenlänge der gelb-grünen LED (572 nm, hellgrüne Linie) befindet sich direkt im spektralen Überlapp zwischen Emission (rote Linie) und Absorption (schwarze Linie). Die rote Linie repräsentiert die durch das Glas nach außen abgestrahlte absolute Intensität einer herkömmlichen OLED aus OC<sub>8</sub>C<sub>8</sub>-PPV inklusive Kantenemission (gemessen in einer Ulbricht-Kugel). In keinem der Fälle ist jedoch bekannt, wie groß die Lichtintensitäten im Innern der OLED sind, wie viel Licht bzw. Energie also von der PPV-Schicht während der Bestrahlung bzw. während der elektrischen Ermüdung absorbiert wird. Für die anorganischen LEDs wird die im Innern der OLED aufgenommene Intensität kleiner sein als die außen gemessene absolute Intensität, im Falle der OLED wird die im Innern aufgenommene Energie vor dem Durchdringen der gesamten Schicht bis zum Glassubstrat entsprechend größer sein. Abbildung A.2 verdeutlicht diesen Sachverhalt und erläutert die experimentelle Ermittlung des nur indirekt zugänglichen Wertes des Energieeintrages.

Bei der Ermittlung des Energieeintrages in die PPV-Schicht der OLED im Falle optischer Bestrahlung oder elektrischen Betriebes helfen folgende Überlegungen: Experimentell sind außer der absolut abgestrahlten Intensität der anorganischen LEDs auch noch Transmission  $T$  und Reflexion  $R$  der damit bestrahlten organischen Bauteile zugänglich. Die Absorption kann über den Zusammenhang  $A = 1 - R - T$  ermittelt werden. Beim Vergleich der Energieeinträge  $E$  pro Volumen  $V$ , also der absorbierten Intensität im gesamten Volumen der OLED, kann bei gleicher aktiver Fläche auch der Energieeintrag pro Schichtdicke  $d$  betrachtet werden. Dieses Verhältnis kann für den Energieeintrag der anorganischen LEDs folgendermaßen bestimmt werden (siehe dazu auch Abb. A.2 oben).  $EL_{LED}(\lambda)$  ist das Elektrolumineszenz-Spektrum der absoluten abgestrahlten Intensität der anorganischen LEDs.

$$\frac{E}{V}(\text{LED}) \sim \frac{EL_{LED}(\lambda)}{d} \cdot A = \frac{EL_{LED}(\lambda)}{d} \cdot (1 - R - T) \quad (\text{A.8})$$

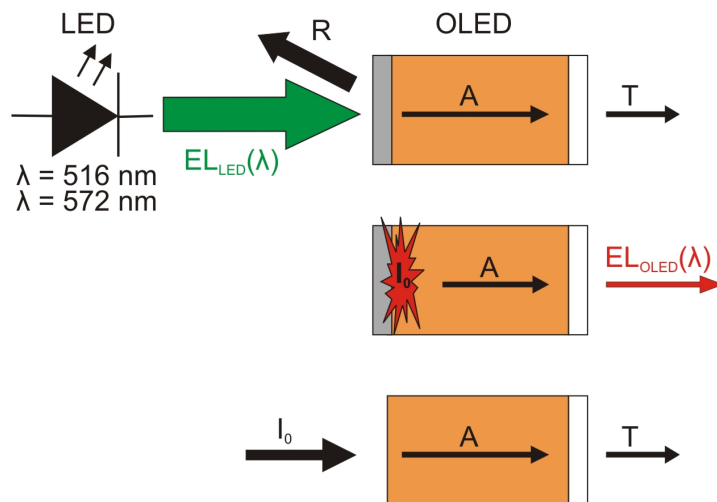


**Abbildung A.1:** Oben: Absolute Intensitäten der grünen ( $\lambda = 516\text{ nm}$ ) und gelb-grünen ( $\lambda = 572\text{ nm}$ ) anorganischen Leuchtdioden, die zur optischen Ermüdung der OLEDs verwendet wurden. Die absoluten Intensitäten sind bereits abzüglich der Reflexion, die bei den semitransparenten Kathoden im verwendeten Wellenlängenbereich Werte von 60-80% annimmt. Die rote Kurve zeigt die durch das Glas abgestrahlte absolute, transmittierte Intensität einer herkömmlichen  $\text{OC}_8\text{C}_8$ -PPV-OLED inklusive Kantenemission. Die Absorption einer solchen PPV-Schicht gleicher Dicke (schwarz) ist auf die maximale Intensität der OLED normiert. Unten: Energieeintrag pro Volumen während der optischen Ermüdung bzw. im Betrieb der OLED. Das Licht der anorganischen LEDs wird an den semitransparenten Kathoden reflektiert, bevor es von der dicken TOF-Schicht absorbiert wird. Die rote Kurve zeigt die von der PPV-Schicht im Inneren der elektrisch betriebenen OLED absorbierte Energie.

Im Falle der organischen Leuchtdioden sind experimentell lediglich die Transmission  $T$  einer vergleichbar dicken PPV-Schicht (siehe Abb. A.2 unten) und die nach außen abgestrahlte transmittierte Intensität  $\text{EL}_{\text{OLED}}(\lambda)$  der OLED bekannt (siehe Abb. A.2 Mitte). Die Lichtintensität in der Rekombinationszone selbst ( $I_0$ ) ist mit der nach außen abgestrahlten Intensität über die Transmission folgendermaßen verknüpft:  $\text{EL}_{\text{OLED}}(\lambda) = T \cdot I_0$ . Mit diesem und folgendem Zusammenhang zwischen Absorption und Transmission bei fehlender Reflexion  $A = 1 - T$  kann die absorbierte Energie pro Volumen bzw. pro Schichtdicke im Innern der OLED wie folgt abgeschätzt werden:

$$\frac{E}{V}(\text{OLED}) \sim \frac{I_0 \cdot A}{d} = \frac{I_0 \cdot (1 - T)}{d} = \frac{\text{EL}_{\text{OLED}}(\lambda) \cdot \frac{1}{T} \cdot (1 - T)}{d} = \frac{\text{EL}_{\text{OLED}}(\lambda)}{d} \cdot \left( \frac{1}{T} - 1 \right) \quad (\text{A.9})$$

Diese Berechnungen wurden auf die Elektrolumineszenz-Spektren der anorganischen und organischen LEDs angewandt. Der resultierende Energieeintrag pro Volumen ist in Abbildung A.1 unten dargestellt. Durch Bestrahlung mit der gelb-grünen OLED  $\lambda = 572\text{ nm}$



**Abbildung A.2:** Ermittlung des Energieeintrages in die organische Schicht durch optische Ermüdung (oben) im Vergleich zum Energieeintrag während des OLED-Betriebes (Mitte und unten).

(hellgrüne Linie) kann die Selbstabsorption der OLED (rote Linie) qualitativ sehr gut nachgebildet werden. Die optische Ermüdung verläuft bei Bestrahlung mit dieser LED lediglich quantitativ schwächer, um Effekte aus dem Wellenlängenbereich der Fundamentalabsorption sicher ausschließen zu können. Die gewählten Intensitäten der anorganischen Leuchtdioden sind mit  $4,1 \text{ mW/cm}^2$  (grüne LED) und  $4,7 \text{ mW/cm}^2$  (gelb-grüne LED) für die optische Ermüdung geeignet. Die absolute abgestrahlte Intensität einer OLED liegt inklusive Kantenemission bei  $0,9 \text{ mW/cm}^2$ .

---

## Abkürzungen und Symbole

---

### Verwendete Abkürzungen:

CDM	engl.: <i>correlated Gaussian disorder model</i> , korreliertes Unordnungsmodell
CELIV	engl.: <i>carrier extraction by linearly increasing voltage</i> , Extrahierung der Ladungsträger durch linear ansteigende Spannung
CIE	franz.: <i>Commission internationale de l'éclairage</i> , internationale Beleuchtungskommission
DOS	engl.: <i>density of states</i> , Zustandsdichte
EL	Elektrolumineszenz
GDM	engl.: <i>Gaussian disorder model</i> , Gauß'sches Unordnungsmodell
HOMO	engl.: <i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
ITO	engl.: <i>indium tin oxide</i> , Indium-Zinn-Oxid
LED	engl.: <i>light emitting diode</i> , Leuchtdiode
LUMO	engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen-vinylen]
OC <sub>1</sub> C <sub>10</sub>	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylen-vinylen]
OC <sub>3</sub> C <sub>8</sub>	Poly[2-propoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen-vinylen]
OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub>	Poly[2,5-bis(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen-vinylen]
OLED	engl.: <i>organic light emitting diode</i> , organische Leuchtdiode
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PL	Photolumineszenz
PLED	Polymerbasierte OLED
ppm	engl.: <i>parts per million</i> , Teile einer Million
PPV	Poly( <i>p</i> -phenylenvinylen)
PSS	Poly(styrensulphonat)
PTFE	Poly(tetrafluorethen)
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
SCLC	engl.: <i>space charge limited current</i> , raumladungsbegrenzter Strom
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie

---

SMOLED	engl.: <i>small molecule OLED</i> , auf kleinen Molekülen basierte OLED
TBB	Tolan-Bisbenzyl
TOF	engl.: <i>time-of-flight</i> , Flugzeit
TSC	engl.: <i>thermally stimulated currents</i> , thermisch stimulierte Ströme
XPS	engl.: <i>x-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

### Verwendete Symbole:

$a$	Zwischenmolekularer Abstand
$A$	Diodenfläche
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$C$	Probenkapazität
$d$	Schichtdicke
$\Delta_e^+, \Delta_h^-$	Injektionsbarrieren
$e$	Elementarladung
$E$	Elektrische Feldstärke
$E_F$	Fermi-Energie
$E_G$	Bandlücke (von engl.: <i>gap</i> )
$E_{QF}$	Quasi-Fermi-Energie
$E_t$	Fallentiefe
$E_{vac}$	Vakuumniveau
$\Delta E$	Tiefe des Fallenniveaus
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$\epsilon_r$	Relative Permittivität
$F$	Elektrische Feldstärke
$\Phi$	Austrittsarbeit
$\Phi_A$	Austrittsarbeit der Anode
$\Phi_K$	Austrittsarbeit der Kathode
$\gamma$	Materialspezifischer Feldfaktor der Beweglichkeit
$I_0$	Anfängliche Lichtintensität
$I$	Strom
$I_{TSC}^1$	TSC-Strom unter Annahme Kinetik erster Ordnung
$I_{TSC}^2$	TSC-Strom unter Annahme Kinetik zweiter Ordnung

---

$j$	Stromdichte
$j_0$	Dunkelstrom der CELIV-Messung
$\Delta j$	Max. Differenz zwischen Hell- und Dunkelstrom in der CELIV-Messung
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_e$	Elektronenbeweglichkeit
$\mu_h$	Löcherbeweglichkeit
$\mu_{eff}$	Effektive Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_0$	Beweglichkeit für $\sigma \rightarrow 0$
$\mu^*$	Nullfeldbeweglichkeit
$\mu_\infty$	Nullfeldbeweglichkeit bei unendlicher Temperatur
$n_i$	Intrinsische Ladungsträgerdichte
$n_t$	Dichte der besetzten Haftstellen
$\nu_0$	Sprungfrequenz der in Haftstellen gefangenen Ladungsträger
$q$	Ladung eines Ladungsträgers
$R$	Elektrischer Widerstand
$\sigma$	Breite der gaußförmigen Zustandsdichte (Standardabweichung)
$\hat{\sigma}$	Gaußscher Unordnungsparameter ( $\hat{\sigma} = \sigma / k_B T$ )
$\sigma_c$	Kritische Breite der Zustandsdichte für Übergang zu dispersivem Transport
$t$	Zeit
$t_{max}$	Zeit, für welche der CELIV-Extrahierungsstrom maximal ist
$t_{rel}$	Relaxationszeit
$t_{1/2}$	Halbwertsbreite der CELIV-Maxima
$T$	Temperatur
$T_m$	Temperatur des Maximums einer TSC-Bande
$\tau$	Transitzeit
$U$	Elektrische Spannung
$U_{bi}$	Built-In-Spannung
$U'$	Spannungsanstiegsrate
$U^*$	Innere Spannung, $U^* = U - U_{bi}$
$\nu$	Driftgeschwindigkeit
$V$	Volumen
$x$	Ortskoordinate



---

## Abbildungsverzeichnis

---

2.1	Beispielmoleküle für organische Halbleiter . . . . .	5
2.2	Ethen: einfachster Vertreter des konjugierten $\pi$ -Elektronen-Systems . . . . .	6
2.3	Zustandsdichte der HOMO- und LUMO-Zustände . . . . .	7
2.4	Aufbau und Funktionsweise der OLED . . . . .	11
2.5	„Bänder“-Diagramme der OLED . . . . .	13
2.6	Ermüdung organischer Leuchtdioden: Lebensdauer-Kurven und Kennlinien- schar . . . . .	15
2.7	Ermüdungsmechanismus: „Dark spots“ . . . . .	16
2.8	Ermüdungsmechanismus: „Sudden death“ und Selbstheilung . . . . .	17
3.1	Chemische Strukturen der drei PPV-Derivate . . . . .	20
3.2	Elektrolumineszenz und Absorption der drei PPV-Derivate . . . . .	20
3.3	Energetische Lage von HOMO, LUMO und Austrittsarbeiten aller verwende- ten Materialien . . . . .	21
3.4	Layout der Bauelemente . . . . .	22
3.5	Handschuhkastensystem für Bauteilherstellung und -charakterisierung . . .	24
3.6	TOF: Schema des Messaufbaus und einer Transiente . . . . .	29
3.7	Relaxation der Ladungsträger im Flugzeitexperiment . . . . .	31
3.8	Schema der CELIV-Messungen . . . . .	32
3.9	Verlauf von Ladungsdichte und elektrischem Feld während der CELIV-Messung	33
3.10	TSC: Messablauf . . . . .	35
4.1	Effizienz und Lebensdauer verschiedener PPV-Derivate . . . . .	38
4.2	Einfluss der Molmasse auf Effizienz und Lebensdauer . . . . .	39
4.3	Defektstrukturen im PPV nach Gilch . . . . .	40
4.4	Gilch-Synthese: Zwei Wege zur Dreifachbindung . . . . .	43
4.5	Gilch-Synthese: Zweifache Dehydrohalogenierung bis zur Dreifachbindung	44
4.6	Zusammenhang zwischen Bromgehalt und Polymerisationszeit . . . . .	45
4.7	Einfluss des Halogenvinyl-Defektes auf die Elektrolumineszenzspektren . .	46
4.8	Einfluss der Synthesedauer auf die LIV-Charakteristik . . . . .	46
4.9	Einfluss der Synthesedauer auf die Leuchteffizienz . . . . .	47
4.10	Einfluss der Synthesedauer auf die Lebensdauer . . . . .	49
4.11	Zusammenfassung: Einfluss der Synthesedauer auf Bromgehalt, Leuchteffi- zienz und Lebensdauer . . . . .	49
4.12	Flugzeitmessungen: Einfluss der Synthesezeit auf die Lochbeweglichkeit . .	51

4.13 Strom-Spannungs-Charakteristik elektronendominierter Bauteile aus PPV kurzer und langer Synthesezeit . . . . .	51
4.14 TSC: monoenergetische Fallen im kurz und lang synthetisiertem OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub> -PPV	53
4.15 Effektive Beweglichkeit im bipolaren, fallenfreien SCLC . . . . .	56
4.16 Schädigung der Kathode im frischen Bauteil durch den Bromvinyldefekt: Mechanismus . . . . .	57
4.17 Schädigung der Anode im Betrieb durch den Bromvinyldefekt: Mechanismus	58
4.18 SIMS: Brom-Querschnitt in OLEDs vor und nach elektrischem Betrieb . . . .	59
5.1 TOF: Lochstromtransienten der drei PPV-Derivate . . . . .	63
5.2 TOF: Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit . . . . .	64
5.3 Ermüdung der OLED-ähnlichen TOF-Bauteile . . . . .	66
5.4 TOF: Lochstromtransienten von OC <sub>8</sub> C <sub>8</sub> -PPV vor und nach elektrischem Betrieb	67
5.5 Simulation der Rekombinationszonen . . . . .	68
5.6 CELIV-Messungen an frischen PPV-OLEDs . . . . .	70
5.7 Vergleich der CELIV-Messungen an frischen und ermüdeten PPV-OLEDs . . .	71
5.8 TOF und CELIV: Feldabhängigkeit der Lochbeweglichkeit . . . . .	73
5.9 TOF: Lochstromtransienten von unipolaren, lochdominierten Bauteilen . . .	75
5.10 Lochstromtransienten ladungsblockierender Bauteile vor und nach Ermü- dung unter Anwesenheit eines elektrischen Feldes . . . . .	76
5.11 Lochstromtransienten ladungsblockierender Bauteile vor und nach Ermü- dung unter Anwesenheit von Exzitonen . . . . .	77
5.12 Lochstromtransienten unipolarer Bauteile vor und nach Ermüdung unter Anwesenheit von Elektronen . . . . .	79
5.13 Photo- und Elektrolumineszenz während des Bauteilbetriebes . . . . .	80
5.14 Lochbeweglichkeiten: Anpassung zur Ermittlung von $\sigma$ und $a$ . . . . .	83
5.15 TSC-Messungen vor und nach Ermüdung . . . . .	84
5.16 Relaxation der Ladungsträger im Flugzeitexperiment bei frischen und ermü- deten Materialien . . . . .	85
A.1 Intensitäten bei optischer Ermüdung . . . . .	92
A.2 Ermittlung des Energieeintrags bei optischer Ermüdung . . . . .	93

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] TANG, C. W. und S. A. VAN SLYKE: *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 51(12):913, 1987.
- [2] BURROUGHES, J. H., D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. MACKAY, R. H. FRIEND, P. L. BURNS und A. B. HOLMES: *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature, 347:539, 1990.
- [3] BRAUN, D. und A. J. HEEGER: *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*. Applied Physics Letters, 58(18):1982, 1991.
- [4] CHWANG, A. B., M. A. ROTHMAN, S. Y. MAO, R. H. HEWITT, M. S. WEAVER, J. A. SILVERNAIL, K. RAJAN, M. HACK, J. J. BROWN, X. CHU, L. MORO, T. KRAJEWSKI und N. RUTHERFORD: *Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays*. Applied Physics Letters, 83(3):413, 2003.
- [5] FORREST, S. R.: *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature, 428(6986):911, 2004.
- [6] HERTEL, D., C. D MÜLLER und K. MEERHOLZ: *Organische Leuchtdioden: Bilderzeugung*. Chemie in unserer Zeit, 39(5):336, 2005.
- [7] VOLLHARDT, K. P. C.: *Organische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 1990.
- [8] BRÜTTING, W.: *Introduction to the Physics of Organic Semiconductors*. In: *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [9] BÄSSLER, H.: *Charge transport in disordered organic photoconductors*. Physica status solidi (b), 175:15, 1993.
- [10] CHIANG, C. K., C. R. FINCHER, Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU und A. G. MACDIARMID: *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. Physical Review Letters, 39(17):1098, 1977.
- [11] NOVIKOV, S. V., D. H. DUNLAP, V. M. KENKRE, P. E. PARRIS und A. V. VANNIKOV: *Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials*. Physical review letters, 81(20):4472, 1998.
- [12] MARTENS, H. C. F., P. W. M. BLOM und H. F. M. SCHOO: *Comparative study of hole transport in poly(p-phenylene vinylene) derivatives*. Physical Review B, 61(11):7489, 2000.

- 
- [13] ABKOWITZ, M. A., H. A. MIZES und J. S. FACCI: *Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer*. Applied Physics Letters, 66(10):1288, 1995.
- [14] SCOTT, J. CAMPBELL: *Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 21(3):521, 2003.
- [15] DODABALAPUR, A.: *Organic light emitting diodes*. Solid State Communications, 102(2):259, 1997.
- [16] VAUBEL, G., H. BÄSSLER und D. MÖBIUS: *Reaction of singlet excitons at an anthracene/metal interface: energy transfer*. Chemical Physics Letters, 10(3):334, 1971.
- [17] BECKER, H., S. E. BURNS und R. H. FRIEND: *Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers*. Physical Review B, 56(4):1893, 1997.
- [18] KARG, S., J. C. SCOTT, J. R. SALEM und M. ANGELOPOULOS: *Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes*. Synthetic Metals, 80(2):111, 1996.
- [19] CARTER, S. A., M. ANGELOPOULOS, S. KARG, P. J. BROCK und J. C. SCOTT: *Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance*. Applied Physics Letters, 70:2067, 1997.
- [20] BROWN, T. M., J. S. KIM, R. H. FRIEND, F. CACIALLI, R. DAIK und W. J. FEAST: *Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer*. Applied Physics Letters, 75(12):1679, 1999.
- [21] AZIZ, H. und G. XU: *Electric-Field-Induced Degradation of Poly(p-phenylenevinylene) Electroluminescent Devices*. Journal of Physical Chemistry B, 101(20):4009, 1997.
- [22] PARKER, I. D., Y. CAO und C. Y. YANG: *Lifetime and degradation effects in polymer light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 85:2441, 1999.
- [23] AZIZ, H., Z. D. POPOVIC, N.-X. HU, A.-M. HOR und G. XU: *Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices*. Science, 283:1900, 1999.
- [24] POPOVIC, Z. D., S. XIE, N. HU, A. HOR, D. FORK, G. ANDERSON und C. TRIPP: *Life extension of organic LED's by doping of a hole transport layer*. Thin Solid Films, 363:6, 2000.

- 
- [25] SILVESTRE, G. C. M., M. T. JOHNSON, A. GIRALDO und J. M. SHANNON: *Light degradation and voltage drift in polymer light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 78(11):1619, 2001.
- [26] CUSUMANO, P., F. BUTTITTA, A. DI CRISTOFALO und C. CALI: *Effect of driving method on the degradation of organic light emitting diodes*. Synthetic Metals, 139(3):657, 2003.
- [27] AZIZ, H. und Z. D. POPOVIC: *Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices*. Chemistry of Materials, 16(23):4522, 2004.
- [28] KIM, J. S., P. K. H. HO, C. E. MURPHY, N. BAYNES und R. H. FRIEND: *Nature of Non-emissive Black Spots in Polymer Light-Emitting Diodes by In-Situ Micro-Raman Spectroscopy*. Advanced Materials, 14(5):206, 2002.
- [29] SCOTT, J. C., J. H. KAUFMAN, P. J. BROCK, R. DIPETRO, J. SALEM und J. A. GOITIA: *Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 79(5):2745, 1996.
- [30] SCHAFFERHANS, J., A. BAUMANN, C. DEIBEL und V. DYAKONOV: *Trap distribution and the impact of oxygen-induced traps on the charge transport in poly(3-hexylthiophene)*. Applied Physics Letters, 93(9):093303, 2008.
- [31] CHAMBON, S., A. RIVATON, J.-L. GARDETTE und MURIEL FIRON: *Reactive intermediates in the initiation step of the photo-oxidation of MDMO-PPV*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 47(22):6044, 2009.
- [32] YAN, M., L. J. ROTHBERG, F. PAPADIMITRAKOPOULOS, M. E. GALVIN und T. M. MILLER: *Defect quenching of conjugated polymer luminescence*. Physical Review Letters, 73(5):744, 1994.
- [33] CUMPSTON, B. H., I. D. PARKER und K. F. JENSEN: *In situ characterization of the oxidative degradation of a polymeric light emitting device*. Journal of applied physics, 81(8):3716, 1997.
- [34] SAVVATE'EV, V. N., A. V. YAKIMOV, D. DAVIDOV, R. M. POGREB, R. NEUMANN und Y. AVNY: *Degradation of nonencapsulated polymer-based light-emitting diodes: Noise and morphology*. Applied Physics Letters, 71:3344, 1997.
- [35] DO, L. M., K. KIM, T. ZYUNG, H. K. SHIM und J. J. KIM: *In situ investigation of degradation in polymeric electroluminescent devices using time-resolved confocal laser scanning microscope*. Applied Physics Letters, 70:3470, 1997.
- [36] KIM, Y., D. CHOI, H. LIM und C.-S. HA: *Accelerated pre-oxidation method for healing progressive electrical short in organic light-emitting devices*. Applied Physics Letters, 82(14):2200, 2003.

- 
- [37] PAPADIMITRATOS, A., H. H. FONG, G. G. MALLIARAS, A. YAKIMOV und A. DUGGAL: *Degradation of hole injection at the contact between a conducting polymer and a fluorene copolymer*. Applied Physics Letters, 91(4):042116, 2007.
- [38] FRIEND, R. H., R. W. GYMER, A. B. HOLMES, J. H. BURROUGHERS, R. N. MARKS, C. TALIANI, D. D. C. BRADLEY, D. A. DOS SANTOS, J. L. BREDAS und M. LÖGDUN: *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature, 397(6715):121, 1999.
- [39] KRAFT, A., A. C. GRIMSDALE und A. B. HOLMES: *Electroluminescent Conjugated Polymer – Seeing Polymers in a New Light*. Angewandte Chemie, International Edition, 37(4):402, 1998.
- [40] MALM, N. VON: *Ladungsträgerfallen in amorphen organischen Halbleitern*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [41] SUGIYAMA, K., H. ISHII, Y. OUCHI und K. SEKI: *Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies*. Journal of Applied Physics, 87:295, 2000.
- [42] KIRCHMEYER, S. und K. REUTER: *Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. Journal of Materials Chemistry, 15(21):2077, 2005.
- [43] LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press: Boca Raton, FL, 1996.
- [44] KAHN, A., N. KOCH und W. GAO: *Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and pi-conjugated molecular films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 41(21):2529, 2003.
- [45] HWANG, J., A. WAN und A. KAHN: *Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and assessment of the field*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 64(1):1, 2009.
- [46] KARL, N.: *Kurzzeitspektroskopische Untersuchungen zum Ladungsträgertransport in einkristallinen (organischen) Photoleitern*. In: *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Steinkopff Darmstadt, 1995.
- [47] BORSENBERGER, P. M. und D. S. WEISS: *Organic Photoreceptors for Xerography*. Marcel Dekker, New York, 1998.
- [48] SCHER, H. und E. W. MONTROLL: *Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids*. Physical Review B, 12(6):2455, 1975.



- 
- [49] PAUTMEIER, L., R. RICHERT und H. BÄSSLER: *Hopping in a Gaussian distribution of energy states: Transition from dispersive to non-dispersive transport*. Philosophical Magazine Letters, 59(6):325, 1989.
- [50] MOZER, A., G. DENNLER, N. SARICIFTCI, M. WESTERLING, A. PIVRIKAS, R. ÖSTERBACKA und G. JUŠKA: *Time-dependent mobility and recombination of the photoinduced charge carriers in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells*. Physical Review B, 72(3):035217, 2005.
- [51] JUŠKA, G., K. ARLAUSKAS, M. VILIŪNAS und J. KOČKA: *Extraction current transients: New method of study of charge transport in microcrystalline silicon*. Physical Review Letters, 84(21):4946, 2000.
- [52] NIEDERMEIER, U.: *Magnetic field effect in organic light emitting diodes*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [53] JUŠKA, G., K. ARLAUSKAS, M. VILIŪNAS, K. GENEVIČIUS, R. ÖSTERBACKA und H. STUBB: *Charge transport in pi-conjugated polymers from extraction current transients*. Physical Review B, 62(24):16235, 2000.
- [54] JUŠKA, G., N. NEKRAŠAS, K. GENEVIČIUS, J. STUCHLIK und J. KOČKA: *Relaxation of photoexcited charge carrier concentration and mobility in  $\mu\text{c-Si:H}$* . Thin Solid Films, 451:290, 2004.
- [55] SCHMECHEL, R. und H. VON SEGGERN: *Electronic traps in organic transport layers*. In: *Physics of organic semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [56] RANDALL, J. T. und M. H. F. WILKINS: *Phosphorescence and electron traps – I. The study of trap distributions*. Proceedings of the Royal Society of London, 184:366, 1945.
- [57] GARLICK, G. F. J. und A. F. GIBSON: *The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors*. Proceedings of the Physical Society, 60(6):574, 1948.
- [58] HAERING, R. R. und E. N. ADAMS: *Theory and Application of Thermally Stimulated Currents in Photoconductors*. Physical Review, 117(2):451, 1960.
- [59] NICHOLAS, K. H. und J. WOODS: *The evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in cadmium sulphide*. British Journal of Applied Physics, 15:783, 1964.
- [60] COWELL, T. A. T. und J. WOODS: *The evaluation of thermally stimulated current curves*. British Journal of Applied Physics, 18:1045, 1967.

- 
- [61] MEIER, M., S. KARG, K. ZULEEG, W. BRÜTTING und M. SCHWOERER: *Determination of trapping parameters in poly (p-phenylenevinylene) light-emitting devices using thermally stimulated currents*. Journal of Applied Physics, 84:87, 1998.
- [62] STEIGER, J.: *Ladungstransport in organischen Halbleitern*. Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2001.
- [63] BECKER, H., H. SPREITZER, K. IBROM und W. KREUDER: *New insights into the microstructure of GILCH-polymerized PPVs*. Macromolecules, 32(15):4925, 1999.
- [64] BECKER, H., H. SPREITZER, W. KREUDER, E. KLUGE, H. SCHENK, I. PARKER und Y. CAO: *Soluble PPVs with enhanced performance – a mechanistic approach*. Advanced Materials, 12(1):42, 2000.
- [65] JOHANSSON, D. M, M. THEANDER, G. SRDANOV, G. YU, O. INGANÄS und M. R ANDERSSON: *Influence of polymerization temperature on molecular weight, photoluminescence, and electroluminescence for a phenyl-substituted poly (p-phenylenevinylene)*. Macromolecules, 34(11):3716, 2001.
- [66] JOHANSSON, D. M, X. WANG, T. JOHANSSON, O. INGANÄS, G. YU, G. SRDANOV und M. R ANDERSSON: *Synthesis of soluble phenyl-substituted poly (p-phenylenevinylene)s with a low content of structural defects*. Macromolecules, 35(13):4997, 2002.
- [67] ROEX, H., P. ADRIAENSENS, D. VANDERZANDE und J. GELAN: *Identification and quantification of polymerization defects in <sup>13</sup>C-labeled sulfinyl and Gilch OC1C10-PPV by NMR spectroscopy*. Macromolecules, 36(15):5613, 2003.
- [68] CHEN, Z. K, N. H.S LEE, W. HUANG, Y. S XU und Y. CAO: *New Phenyl-Substituted PPV Derivatives for Polymer Light-emitting Diodes – Synthesis, Characterization and Structure- Property Relationship Study*. Macromolecules, 36(4):1009, 2003.
- [69] HUANG, C., C. G ZHEN, S. PING SU, C. VIJILA, B. BALAKRISNAN, M. D JOONG AUCH, K. PING LOH und Z. K CHEN: *Highly efficient electroluminescent biphenyl-substituted poly (p-phenylenevinylene)s through fine tuning the polymer structure*. Polymer, 47(6):1820, 2006.
- [70] CHANG, H. T, H. T LEE, E. C CHANG und M. Y YEH: *Effects of a tert-butylphenylene substituent on the structure and optical, fluorescent and thermal properties of the poly (p-phenylenevinylene) derivatives*. Polymer Engineering & Science, 47(9):1380, 2007.
- [71] WIESECKE, J. und M. REHAHN: *[2.2]Paracyclophanes with Defined Substitution Pattern – Key Compounds for the Mechanistic Understanding of the Gilch Reaction to Poly(p-phenylene vinylene)*. Angewandte Chemie, International Edition, 42(5):567, 2003.

- 
- [72] SCHWALM, T., J. WIESECKE, S. IMMEL und M. REHAHN: *Toward Controlled Gilch Synthesis of Poly(p-phenylene vinylenes): Anionic vs. Radical Chain Propagation, a Mechanistic Reinvestigation*. *Macromolecules*, 40(25):8842, 2007.
- [73] SCHWALM, T. und M. REHAHN: *Efficient Oxygen-Induced Molar-Mass Control of Poly(p-phenylene vinylenes) Synthesized via the Gilch Route*. *Macromolecular Rapid Communications*, 29(3):207, 2008.
- [74] SCHWALM, T., J. WIESECKE, S. IMMEL und M. REHAHN: *The Gilch Synthesis of Poly(p-phenylene vinylenes): Mechanistic Knowledge in the Service of Advanced Materials*. *Macromolecular Rapid Communications*, 30(15):1295, 2009.
- [75] FLEISSNER, A., K. STEGMAIER, C. MELZER, H. VON SEGGERN, T. SCHWALM und M. REHAHN: *Residual Halide Groups in Gilch-Polymerized Poly(p-phenylene-vinylene) and Their Impact on Performance and Lifetime of Organic Light-Emitting Diodes*. *Chemistry of Materials*, 21(18):4288, 2009.
- [76] SPREITZER, H., H. BECKER, E. KLUGE, W. KREUDER, H. SCHENK, R. DEMANDT und H. SCHOO: *Soluble Phenyl-Substituted PPVs – New Materials for Highly Efficient Polymer LEDs*. *Advanced Materials*, 10(16):1340, 1998.
- [77] BRAUN, D., E. G. J. STARING, R. C. J. E. DEMANDT, G. L. J. RIKKEN, Y. A. R. R. KESSENER und A. H. J. VENHUIZEN: *Photo- and electroluminescence efficiency in poly(dialkoxy-p-phenylenevinylene)*. *Synthetic Metals*, 66(1):75, 1994.
- [78] HAMER, P. J., K. PICHLER, M. G. HARRISON, R. H. FRIEND, B. RATIER, A. MOLITON, S. C. MORATTI und A. B. HOLMES: *Optical studies of chemical doping achieved by ion implantation in poly (p-phenylene vinylene)*. *Philosophical Magazine B*, 73:367, 1996.
- [79] BLOM, P. W. M., M. J. M. DE JONG und M. G. VAN MUNSTER: *Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene)*. *Physical Review B*, 55(2):656, 1997.
- [80] MALLIARAS, G. G., J. R. SALEM, P. J. BROCK und C. SCOTT: *Electrical characteristics and efficiency of single-layer organic light-emitting diodes*. *Physical Review B*, 58(20):13411, 1998.
- [81] BLOM, P. W. M., M. VISSENBERG, J. N. HUIBERTS, H. C. F. MARTENS und H. F. M. SCHOO: *Optimum charge-carrier mobility for a polymer light-emitting diode*. *Applied Physics Letters*, 77:2057, 2000.
- [82] NEUMANN, F., Y. A. GENENKO, R. SCHMECHEL und H. VON SEGGERN: *Role of diffusion on SCLC transport in double injection devices*. *Synthetic Metals*, 150(3):291, 2005.

- 
- [83] BLOM, P. W. M., H. C. F. MARTENS, H. E. M. SCHOO, M. C. J. M. VISSENBERG und J. N. HUIBERTS: *Performance of a polymer light-emitting diode with enhanced charge carrier mobility*. Synthetic Metals, 122(1):95, 2001.
- [84] ANTONIADIS, H., M. A. ABKOWITZ und B. R. HSIEH: *Carrier deep-trapping mobility-lifetime products in poly(p-phenylene vinylene)*. Applied Physics Letters, 65(16):2030, 2009.
- [85] BLOM, P. W. M., M. J. M. DE JONG und J. J. M. VLEGGAR: *Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices*. Applied Physics Letters, 68(23):3308, 1996.
- [86] MANDOC, M., B. DE BOER und P. BLOM: *Electron-only diodes of poly(dialkoxy-p-phenylene vinylene) using hole-blocking bottom electrodes*. Physical Review B, 73(15), 2006.
- [87] PARMENTER, R. H. und W. RUPPEL: *Two-carrier space-charge-limited current in a trap-free insulator*. Journal of Applied Physics, 30(10):1548, 1959.
- [88] ROSENBERG, L. M. und M. A. LAMPERT: *Double Injection in the Perfect Insulator: Further Analytic Results*. Journal of Applied Physics, 41(2):508, 1970.
- [89] BLOM, P. W. M. und M. VISSENBERG: *Charge transport in poly(p-phenylene vinylene) light-emitting diodes*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 27:53, 2000.
- [90] NEUMANN, F., Y. A. GENENKO, C. MELZER, S. V. YAMPOLSKII und H. VON SEGGERN: *Self-consistent analytical solution of a problem of charge-carrier injection at a conductor/insulator interface*. Physical Review B, 75(20):205322, 2007.
- [91] ANDERSON, G., H. H. BRONGERSMA, A. W. DENIER VAN DER GON, L. J. VAN IJZENDOORN, M. P. DE JONG und M. J. A. DE VOIGT: *Halogens as trace compounds in polymeric light-emitting diodes*. Synthetic Metals, 113(3):245, 2000.
- [92] DANE, J. und J. GAO: *Imaging the degradation of polymer light-emitting devices*. Applied Physics Letters, 85(17):3605, 2004.
- [93] BLOM, P. W. M. und M. J. M. DE JONG: *Device operation of polymer light-emitting diodes*. Philips Journal of Research, 51(4):479, 1998.
- [94] NEUMANN, F., Y. A. GENENKO, C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Self-consistent theory of unipolar charge-carrier injection in metal/insulator/metal systems*. Journal of Applied Physics, 100(8):084511, 2006.
- [95] YAMPOLSKII, S. V., Y. A. GENENKO, C. MELZER, K. STEGMAIER und H. VON SEGGERN: *Bipolar charge-carrier injection in semiconductor/insulator/conductor heterostructures: Self-consistent consideration*. Journal of Applied Physics, 104(7):073719, 2008.

- 
- [96] LAMPERT, M. A. und P. MARK: *Current Injection in Solids*. Academic Press Inc., 1970.
- [97] HEIL, H., G. ANDRESS, R. SCHMECHEL, H. VON SEGGERN, J. STEIGER, K. BONRAD und R. SPRENGARD: *Sunlight stability of organic light-emitting diodes*. Journal of Applied Physics, 97(12):124501, 2005.
- [98] FLEISSNER, A., H. SCHMID, C. MELZER und H. VON SEGGERN: *Trap-controlled hole transport in small molecule organic semiconductors*. Applied Physics Letters, 91(24):242103, 2007.
- [99] BORSENBERGER, P. M., L.T. PAUTMEIER und H. BÄSSLER: *Nondispersive-to-dispersive charge-transport transition in disordered molecular solids*. Physical Review B, 46(19), 1992.
- [100] MOVAGHAR, B. und W. SCHIRMACHER: *On the theory of hopping conductivity in disordered systems*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 14:859, 1981.
- [101] MOVAGHAR, B., M. GRÜNEWALD, B. RIES, H. BÄSSLER und D. WÜRTZ: *Diffusion and relaxation of energy in disordered organic and inorganic materials*. Physical Review B, 33(8):5545, 1986.
- [102] SZE, S. M. und K. K. NG: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons., Inc., Hoboken, New Jersey, 3 Auflage, 2007.
- [103] BLADES, C. D. J. und A. B. WALKER: *Simulation of organic light-emitting diodes*. Synthetic Metals, 111:335, 2000.

---

## Veröffentlichungen

---

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Publikationen entstanden:

S. V. Yampolskii, Y. A. Genenko, C. Melzer, K. Stegmaier und H. von Seggern:

*Bipolar charge-carrier injection in semiconductor/insulator/conductor heterostructures: Self-consistent consideration*

Journal of Applied Physics 104, 073719 (2008)

A. Fleissner, K. Stegmaier, C. Melzer, H. von Seggern, T. Schwalm und M. Rehahn:

*Residual halide groups in Gilch-polymerized poly(p-phenylene-vinylene) and their impact on performance and lifetime of organic light-emitting diodes*

Chemistry of Materials 21, 4288 (2009)

Y. A. Genenko, S. V. Yampolskii, C. Melzer, K. Stegmaier und H. von Seggern:

*Charge carrier injection into insulating media: Single-particle versus mean-field approach*

Physical Review B 81, 125310 (2010)

C. Melzer, Y. A. Genenko, S. V. Yampolskii, K. Stegmaier, O. M. Ottinger und H. von Seggern:

*Charge-carrier injection and transport in organic light-emitting diodes: Single-particle versus mean-field approach*

Journal of Photonics for Energy 1, 011014 (2011)

K. Stegmaier, A. Fleissner, H. Janning, S. V. Yampolskii, C. Melzer und H. von Seggern:

*Influence of electrical fatigue on hole transport in Poly(p-phenylenevinylene)-based organic light-emitting diodes*

Journal of Applied Physics 110, 034507 (2011)



---

## Konferenzbeiträge

---

K. Stegmaier, A. Fleissner, T. Schwalm, H. Janning, S. Flege, C. Melzer, M. Rehahn und H. von Seggern:

*Fatigue of poly(p-phenylenevinylene) based organic light emitting diodes: Incomplete dehydrohalogenation during Gilch-polymerisation*

ICEL-7 2008, Dresden

A. Fleissner, T. Schwalm, K. Stegmaier, C. Melzer, M. Rehahn und H. von Seggern:

*Impact of residual benzyl halide groups on performance of poly(phenylenevinylene) based organic light emitting diodes*

MRS fall meeting 2008, Boston

K. Stegmaier, A. Fleissner, C. Melzer und H. von Seggern:

*Influence of electrical stress on hole transport in poly(p-phenylenevinylene)*

DPG Frühjahrstagung 2009, Dresden

K. Stegmaier, A. R. Tameev, C. Melzer und H. von Seggern:

*Fatigue of poly(p-phenylenevinylene) based organic light emitting diodes: Influence on the hole transport properties*

SID-ME Chapter Spring Meeting 2010, Dresden

---

## Lebenslauf

---

### Persönliche Angaben

Name: Katja Maria Stegmaier  
Geburtsdatum: 13.12.1981  
Geburtsort: Mainz

### Schulbildung

August 1988 - Juli 1992 Grundschohle Zornheim  
August 1992 - Juni 2001 Maria Ward-Gymnasium, Mainz

### Studium

Oktober 2001 - Dezember 2006 Studium der Elektrotechnik,  
Technische Universität Darmstadt  
April 2004 - Oktober 2004 Fachpraktikum bei der Robert Bosch Saratow AG  
in Russland  
Oktober 2004 - Dezember 2006 Hauptstudium mit der Vertiefungsrichtung  
Mikroelektronik am Institut für Halbleitertechnik,  
Technische Universität Darmstadt  
Juni 2006 - Dezember 2006 Diplomarbeit am Tyndall National Institute,  
University College Cork (Irland): *The formation and  
characterisation of HfO<sub>2</sub> MIS structures*

### Promotion

Seit Februar 2007 Doktorarbeit im Fachgebiet Elektronische  
Materialeigenschaften, Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt  
Juni 2009 - Oktober 2009 Forschungsaufenthalt am Frumkin-Institut  
für Chemie und Elektrochemie, Moskau,  
Russlands Akademie der Wissenschaften

---

## Danksagung

---

Natürlich konnte diese Arbeit nur gelingen, weil mir viele Menschen mit viel Hilfe und Unterstützung jederzeit zur Seite standen. Auch wenn ich nicht jeden von ihnen namentlich erwähnen kann, will ich doch einigen besonders danken:

Meinem Doktorvater **Herr Prof. Dr. Heinz von Seggern** verdanke ich das Thema meiner Arbeit, die Möglichkeit, die Arbeit am Fachgebiet Elektronische Materialeigenschaften durchzuführen, und seine ständige fachliche Unterstützung. Außerdem ermöglichte er mir einen unvergesslichen dreimonatigen Forschungsaufenthalt in Moskau, an dem ich viele wissenschaftliche und außerwissenschaftliche Erfahrungen sammeln durfte.

Unser Gruppenleiter, Projektleiter, Betreuer, Mann für alle Fragen **Herr Dr. Christian Melzer** hatte für fast alle Probleme des Forschungsalltages eine Lösung parat und auch immer genügend Geduld, sie einem nahe zu bringen. Danke für viele Diskussionen, das Vermitteln des wissenschaftlichen Arbeitens auf hohem Niveau und das kritische Korrekturlesen diverser Schriftstücke, Veröffentlichungen und der Doktorarbeit.

Dem Mitberichter **Herr Prof. Dr. Matthias Rehahn** verdanke ich neben der Erstellung des Zweitgutachtens ebenfalls eine sehr gute Kooperation im Rahmen des Sonderforschungsbereiches. Seine Mitarbeiterin **Nicole Vilbrandt** sorgte stets für höchstqualitativen und äußerst schnellen Nachschub an Polymeren. Diese extrem gute Zusammenarbeit schätze ich sehr!

Dem gesamten eMat-Team habe ich zu danken: Danke für eine wirklich tolle und ereignisreiche Zeit – ich bin immer gerne ins Büro und ins Labor gekommen! Viel Unterstützung habe ich durch **Bernd Stoll** erfahren, der jegliche experimentellen Probleme bezüglich Messaufbau, Messapparaturen, Probenhaltern zu lösen wusste. **Helga Janning** hat mir stets den Rücken für meine eigene Arbeit freigehalten, indem sie alle SFB-Kooperationen meist komplett eigenständig bewältigt hat. Nicht zuletzt sind unsere beiden „Gabis“ zu erwähnen: **Gabi Andress**, eine verständnisvolle, gute Seele im Labor, die mich aus manchem Tief wieder herausgeholt hat und unsere Sekretärin **Gabi Kühnemundt**, die jeglichen Papierkram für uns organisiert und immer ein offenes Ohr für unsere Belange hat.

Auch aus dem Kreis der Doktoranden habe ich viel Unterstützung erfahren: ich kenne nicht viele Leute, die im Labor (oder auch sonst) so bedingungslos hilfsbereit sind wie **Andrea Gassmann** und **Oliver Ottinger**. Meinem Vorgänger im Projekt, **Arne Fleißner**, verdanke ich eine sehr motivierende Einarbeitung. Zu allerletzt aus dem eMat-Team danke ich **Eva Feldmeier**. Vor allem die letzte Phase des Zusammenschreibens haben wir gemeinsam gut durchgestanden!

Aus dem Sonderforschungsbereich SFB595 danke ich **Herrn Dr. Yuri Genenko** zum einen

---

für die Vermittlung des wissenschaftlichen Kontaktes nach Russland. Es war seine geniale Idee gewesen, für einen Forschungsaufenthalt gerade nach Moskau zu gehen. Außerdem hat er zusammen mit **Herrn Dr. Sergey Yampolskii** die theoretischen Simulationen in dieser Arbeit durchgeführt. Allen SFB-Doktoranden danke ich für unvergessliche Momente auf den Jahrestagungen in Schmitten und den beiden Winterschulen in La Clusaz. Solche Ereignisse haben meinen wissenschaftlichen Alltag sehr bereichert.

Das letzte Dankeschön geht an meine Familie: Meine beiden älteren Schwestern Petra und Jutta konnten mir vor allem in schwierigen Zeiten der Promotion sehr gut beistehen. Meinen Eltern verdanke ich während des gesamten Studiums eine bedingungslose finanzielle und außerdem sehr liebevolle Unterstützung. Vor allem das Zusammenschreiben der Doktorarbeit bei ihnen zu Hause mit dem ständigen Verwöhnt-Werden habe ich sehr genossen. Und zum Schluss: Danke Lukas, dass Du immer für mich da bist!

---

## **Eidesstattliche Erklärung**

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus den Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, 21. Juli 2011

(Katja Stegmaier)